

**Dehydratisierung
und Deuteriumaustausch
an festen Katalysatoren**

Otto Jenkner



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Dehydratisierung und Deuteriumaustausch an festen Katalysatoren

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Otto Jenkner

aus

Witkowitz/Kr. Mähr. -Ostrau

Juni 1958

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 16. JULI 1958

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. -M. Schwab,

danke ich für die Überlassung dieses Themas und für seine stets freundliche Unterstützung in jedem mit der vorliegenden Arbeit zusammenhängenden Problem.

Für die Durchführung massenspektrometrischer Analysen sage ich meinen besonderen Dank

Herrn Prof. Dr. L. D'Or,
Institut de Chimie, Université de Liège, Belgien

Herrn P. B. Weisz,
Socony Mobil Oil Company, Inc. ,
Research and Development Laboratory
Paulsboro, New Jersey, USA

Herrn Dr. E. L. Mackor,
Koninklijke Shell-Laboratorium,
Amsterdam, Holland

Herrn Dr. K. E. Habfast und Herrn Dipl. Phys. K. Kräutle,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

Inhaltsverzeichnis

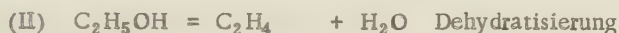
Seite

A) Einleitung und Problemstellung	1
B) Die apparativen Anordnungen und die fixierten Versuchsmethoden zur Untersuchung der Dehydratation eines partiell deuterierten Äthylalkohols und der Protium-Deuterium-Austauschvorgänge zwischen Äthylen und Wasser	4
C) Die Darstellung und Charakterisierung der Reaktanten und der Katalysatoren	6
I. Die Reaktanten	6
II. Die Katalysatoren	10
III. Die massenspektrometrische Untersuchung der Äthylen-Proben	16
D) Die experimentellen Ergebnisse	18
I. Die Dehydratation des partiell deuterierten Äthylalkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ in der Zersetzungsapparatur	18
II. Die Dehydratation des partiell deuterierten Äthylalkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ in der Umlauf-Apparatur	21
III. Der Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen und Wasser an Oxyd-Katalysatoren	30
IV. Der gegenseitige Austausch der Äthylene ohne Änderung der Isotopenkonzentration der Äthylen-Komponente	49
V. Die Umwandlung des asymmetrischen Dideuteroäthylens in die symmetrischen cis-trans-Formen	51
E) Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse	52
I. Die Wasserabspaltung aus Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	52
1. Die molekularen Reaktionsmechanismen	52
2. Die katalytische Wasserabspaltung an Festkörpern	56
3. Die Selektivität der Alkoholspaltung	59
II. Der Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser	61
1. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_3 für die Änderung der Isotopenkonzentration	61
2. Die quantenmechanische Berechnung von Isotopen-Austauschgleichgewichten	70
3. Die Gleichgewichtslage der Isotopen-Verteilung	74

4. Zur Kinetik des Protium-Deuterium-Austausches zwischen Äthylen und Wasser	74
III. Ein möglicher Mechanismus für den Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen und Wasser	78
IV. Eine Aussage über die Crack-Aktivität im Zusammenhang mit der H/D-Austausch-Aktivität und Acidität von Oxyden	81
V. Alkohol-Dehydratation und Wasserstoff-Isotopenaustausch der Reaktionsprodukte	82
F) Zusammenfassung	84
Literaturverzeichnis	85

A. Einleitung und Problemstellung

Zur Kenntnis des molekularen Reaktionsablaufes der kontaktkatalytischen Zerfallsreaktionen des Äthylalkohols



wurden von G. -M. SCHWAB u. L. WANDINGER (Lit. 1) partiell deuterierte Äthylalkohole über Kupfer dehydriert und über Aluminiumoxyd dehydratisiert. Hierbei wurden die gasförmigen Zerfallsprodukte, Wasserstoff und Äthylen, auf ihren Deuteriumgehalt massenspektrometrisch untersucht.

Durch diese direkte Methode sollten die von verschiedenen Forschern (Lit. 2) entwickelten Theorien beider Reaktionen geprüft werden.

Zu einer unmittelbaren Aussage über den molekularen Ablauf einer Zerfallsreaktion kommt man allerdings auf Grund einer Isotopenanalyse nur dann, wenn die Produkte der Reaktion tatsächlich die primären Zerfallsprodukte, unverfälscht durch einen simultan erfolgten Isotopenaustausch, darstellen.

Bei katalytischen Versuchen mit markierten Verbindungen ist aber mit der Möglichkeit sog. Isotopen - Austausch - Reaktionen zu rechnen, dieser besonderen Art reversibler chemischer Reaktionen. Ihr kennzeichnendes Merkmal ist die unterschiedliche Isotopen - Besetzung der Partner vor (in unserem Fall der primären Zerfallsprodukte) und nach der Reaktion (Produkte). Ihr quantitatives Mass wird nur quantenmechanisch erklärlich.

Aus zahlreichen Untersuchungen geht hervor, dass, mit wenigen Ausnahmen (z. B. gewisser Si-Verbindungen), unter geeigneten Versuchsbedingungen (Katalysator - homogen oder heterogen -, Temperatur, Austauschzeit) der Wasserstoff in jeder Art von Bindung mit dem beliebiger Wasserstoff-Donatoren austauschbar wird.

Der eigentlichen katalytischen Untersuchung wird sich daher notwendig die Prüfung auf und gegebenenfalls das separate Studium über in Frage kommende Austauschreaktionen anschliessen.

Sicher ist ein Isotopen-Austausch bei Reaktionen markierter Verbindungen unerwünscht. Aber andererseits vermittelt er Aufschlüsse über den Mechanismus der chemischen Reaktion und führt überhaupt zu genaueren Vorstellungen über den molekularen Ablauf an Katalysatoroberflächen. Zudem bieten gesonderte Isotopen-Austausch-Versuche Möglichkeiten zur Kennzeichnung von Festkörpern.

Hinweise auf experimentelle Befunde beim H_2 - D_2 -Austausch und auf die Methode von W. FEITKNECHT u. W. BUSER (Lit. 3) mit radioaktiven Indikatoren zur Kennzeichnung fester Stoffe (Oberflächenentwicklung, Fehlorderungsgrad, Struktur-Textur-Übergänge) sind interessante Beispiele.

Die nach dem Austauschprinzip arbeitenden Verfahren zur Gewinnung von schwerem Wasser (D_2O) als wichtigem Hilfsstoff bei der Kernenergiegewinnung (Lit. 4) demonstrieren die technische Anwendung des Isotopenaustausches.

Für die Dehydrierung von partiell deuteriertem Äthylalkohol CH_3CD_2OH konnte nun wahrscheinlich gemacht werden (Lit. 1), dass zwei der fünf denkbaren Mechanismen der Katalyse zusammenwirken, wobei der Wasserstoff in Form von HD entweder aus der Methylene-Gruppe ($-CD_2-$) und der Hydroxyl-Gruppe oder aus der Methylen- und der Methyl-Gruppe ($-CH_3$) stammen kann:

Mechanismus 1



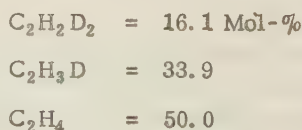
Mechanismus 2



An einem Kupferkontakt verläuft dabei die Dehydrierung zu $\frac{2}{3}$ nach dem ersten, zu $\frac{1}{3}$ nach dem zweiten Mechanismus. Als das gemeinsame Merkmal beider Mechanismen findet man die Abspaltung der Wasserstoffatome aus jeweils benachbarten Positionen.

Die HD-Konzentration entspricht dem Gleichgewichtswert der H_2 - D_2 -Austauschreaktion.

Für die Dehydratation des partiell deuterierten Äthylalkohols CH_3CD_2OH an Aluminiumoxyd ergab die massenspektrometrische Produktanalyse folgende Deuterium-Verteilung:



An diesem experimentellen Ergebnis fällt der unerwartet hohe Anteil an leichtem Äthylen C_2H_4 auf. Da als Ausgangsgemisch 96 % CH_3CD_2OH + 4 % CH_3CH_2OH eingesetzt worden war, sollte maximal auch nur 4 % an undeutertem Äthylen auftreten.

Die beiden verschiedenen Mechanismen, die für eine intramolekulare Wasserabspaltung des partiell deuter. Alkohols angebbar sind liefern Mono- und Di-deuteroäthylen.

Mechanismus 1



Mechanismus 2



Somit müssen D/H-Austauschvorgänge während der Katalyse mit Aluminiumoxyd stattgefunden haben.

Verläuft die Dehydratation ausschliesslich nach dem ersten Mechanismus unter Bildung von CH_2CHD (= 100 % -D), dann sind rd. 34 % der Deuteriumatome durch Austausch mit Protium-haltigem Wasser dem Äthylen entzogen worden; für den zweiten Mechanismus unter Bildung von CH_2CD_2 (= 100 % -D) beträgt die H/D-Substitution dann rd. 68 %.

Die Deuterium-Verteilung über die Äthylene kann von zwei Austauschreaktionen bestimmt sein:

1. dem Austausch der Äthylene mit Wasser unter Änderung der Isotopenkonzentration, z. B. $C_2H_2D_2 + HDO \rightleftharpoons C_2H_3D + D_2O$,
2. dem gegenseitigen Austausch der Äthylene ohne Änderung der Isotopenkonzentration der Äthylen-Komponente, z. B. $C_2H_2D_2 + C_2H_4 \rightleftharpoons 2 C_2H_3D$.

Aufschlüsse hierüber vermittelt eine kinetische Verfolgung der Reaktionsprodukte nach erfolgter Dehydratation. Gelingt es andererseits, so zu dehydratisieren, dass ein Äthylengemisch der Dehydratation nur etwa 4 % an leichtem Äthylen C_2H_4 aufweist, dann ist auch die Entscheidung über die prozentuale Beteiligung der molekularen Mechanismen sofort getroffen.

Hierin liegt der Wert der 4 % undeuter. Äthylalkohols CH_3CH_2OH im Alkoholgemisch.

Da ein experimenteller Beitrag zur Frage der Selektivität im System Dehydrierung-Dehydratation — dem eigentlichen Ziel der katalytischen Untersuchungen am partiell deuterierten Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ — nur bei Kenntnis des molekularen Ablaufs beider Reaktionen zu liefern ist, wird in dieser Arbeit die Dehydratation an Aluminiumoxyd sowie anderen Oxyden und Festkörpern untersucht.

In gesonderten Versuchen soll weiterhin geprüft werden, ob und in welchem Masse neben Aluminiumoxyd auch andere Oxyde und Festkörper einen Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser katalysieren.

B. Die apparativen Anordnungen und die fixierten Versuchsmethoden zur Untersuchung der Dehydratation eines part. deuterierten Äthylalkohols und der Protium-Deuterium-Austauschvorgänge zwischen Äthylen und Wasser

Reaktionskinetische Untersuchungen heterogen katalysierter Gasreaktionen können nach statischen, dynamischen und quasidynamischen Methoden erfolgen.

Die kinetischen Verhältnisse in einem quasidynamischen System (geschlossener Umlauf des Gases über den Kontakt) sind durch das Verhältnis von Strömungszur Reaktionsgeschwindigkeit gegeben.

Wählt man die Strömungsgeschwindigkeit viel grösser als die Reaktionsgeschwindigkeit, so gleichen sich quasidynamisches und statisches System; die Konzentrationsänderung erfolgt dann gesetzmässig mit der Versuchszeit.

Unsere H/D-Austauschversuche zwischen Äthylen und Wasser wurden in einer solchen quasidynamischen Anordnung durchgeführt. Die zeitliche Änderung der Isotopenkonzentration (Umsatzgeschwindigkeit) war mithin allein durch den Austausch am Kontakt bestimmt. Messwerte zur Ermittlung kinetischer Daten lieferte eine zeitliche Verfolgung der Austauschreaktion durch Probeentnahmen aus dem Gasraum und massenspektrometrische Analyse der Äthylenkomponente hinsichtlich der Isotopenverteilung auf die einzelnen Äthylen-Spezies.

Bei Kenntnis der molaren Mengen der Ausgangsstoffe und ihrer Isotopenzusammensetzung ergab sich dann aus der jeweiligen Isotopenbesetzung des Äthylens während der Reaktion auch die des Wassers.

Um die möglichen Austauschvorgänge der Reaktionsprodukte der kontaktkatalytischen Dehydratation des partiell deuterierten Äthylalkohols weitestgehend einzuschränken, was zur Ermittlung der prozentualen Beteiligung unterschiedlicher molekularer Reaktionsmechanismen erforderlich ist, wurden Dehydratationen nach dem dynamischen Prinzip durchgeführt. Hierbei konnte der Reaktant (Alkohol) den Kontakt nur einmal passieren, indem die Reaktionsprodukte (Äthylen und Wasser) und der überschüssige Reaktant kontinuierlich hinter dem Katalysator aus dem Kontaktraum entfernt wurden.

Das zur massenspektrometrischen Analyse gelangende Äthylengemisch wurde jeweils von Wasser und Alkohol separiert. Über die Notwendigkeit einer gründlichen Abtrennung des Alkohols siehe die Ausführung auf Seite 8.

Da eine ausführliche Beschreibung des apparativen Aufbaus und der Handhabung der quasidynamischen und dynamischen Versuchsanordnung bereits geschehen ist (Lit. 5), beschränken wir uns hier auf kurze Erläuterungen zur Abb. 1 (Umlauf-Apparatur) und 2 (Zersetzungs-Apparatur).

Die Umlauf-Apparatur.

Nach dem quasidynamischen Prinzip wird das Gas mittels einer Quecksilber-Kolbenpumpe im Kreislauf c-e-f-d über den Kontakt befördert. Die Hubbewegungen einer mechanischen Vorrichtung überträgt ein Luftpolster auf das Quecksilber, das bis zu 40 Doppelhübe/min in Resonanz aufnimmt. (Max. Saugleistung der Pumpe = 1 Liter min).

Das Kontakt-Rohr wird von einem elektrisch beheizten, zweiteiligen Aluminium-Ofen umschlossen. Die Regelung der Temperatur besorgt ein Fallbügelregler in Verbindung mit einem Thermoelement Th. -El. 1, dessen Lötstelle isoliert in der Ofenwand steckt. Der Regler steuert die zur Einstellung der Solltemperatur notwendige Zusatzlast (Temperaturkonstanz (Th. -El. 2) bei $400^{\circ}\text{C} = \pm 1^{\circ}\text{C}$).

Der Katalysator selbst ruht auf etwas Glaswolle, die auch als Deckschicht für den Kontakt dient. Er wird vor Versuchsbeginn unter laufenden Pumpen ausgeheizt.

Soll das Wasser während der Austauschversuche nur als Gasphase vorhanden sein, so kommen gemäss dem Volum der Umlauf-Anordnung nur Molzahlen n_{Wasser} der Grössenordnung 10^{-3} zum Einsatz, was der für Äthylen entspricht. Derartig kleine Mengen Wasser werden volumetrisch, und zwar so bestimmt, dass aus einem D_2O -Vorratsgefäss D ein Volumen V_n bei bestimmter Temperatur mit Wasserdampf gesättigt wird. Grössere Mengen (ab 10 mm^3) lassen sich mit einer auf mm^3 geeichten Mikropipette Pi flüssig abmessen.

Die in V_n bzw. M abgemessenen Mengen Wasser und Äthylen werden in der Umlauf-Anordnung auskondensiert. Die nachfolgende Verdampfung im abgeschlossenen System erfolgt, während sich der Kontakt bereits auf der Versuchstemperatur befindet.

Zu festgelegten Zeiten werden dem System über V_m Gasproben entnommen, die nach einem Separationsvorgang in den Ampullen des Rechners R zur massenspektrometrischen Produkt-Analyse aufbewahrt werden.

Von der apparativen Möglichkeit, Austauschversuche in Gegenwart von flüssigem Wasser durch kontinuierliche Sättigungs-Beladung des Äthylens durchzuführen (Einsatz des D_2O -Sättigers), wurde hier kein Gebrauch gemacht.

Die Zersetzungs-Apparatur.

Gemäss der dynamischen Arbeitsweise wird Alkoholdampf von ca. 1 Torr über den Katalysator geleitet, entsprechend der Kühlung des Vorratsgefässes V auf $-30^{\circ}C$. Höhere Verdampfungstemperaturen sind dagegen bei Einsatz weniger aktiver Katalysatoren erforderlich.

Das senkrecht stehende Zersetzungsrohr mit der Katalysatorkammer wird durch einen Aluminiumofen so beheizt, dass der Alkoholdampf schon mit einer der eigentlichen Dehydratationstemperatur angenäherten Temperatur an den Kontakt kommt. Bei der gegebenen Wärmekapazität des Aluminiums und seiner thermischen Isolierung nach aussen schwankt der Messwert um $\pm 2^{\circ}C$ bei einer Reaktionstemperatur von $400^{\circ}C$.

Die Zersetzungsapparatur ist über das Spiralrohr F mit der Umlaufapparatur und den Hochvakuum-pumpen verbunden. Zur Kenntnis des gegenseitigen Austausches der Äthylene kann somit auch ein nach dem dynamischen Prinzip erhaltenes Äthylengemisch unter Ausschluss von Wasser in der Gasphase am gleichen Kontakt in der Umlaufapparatur weiter untersucht werden.

C. Die Darstellung und Charakterisierung der Reaktanten und der Katalysatoren

I. Die Reaktanten

Das leichte Äthylen, C_2H_4 .

Das für unsere Untersuchungen verwendete leichte Äthylen wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE (Lit. 6) durch Umsetzung von 1, 2-Dibromäthan mit Zink und Reinigung des Gases im Hochvakuum erhalten. Zur Reinheitsprüfung wurde eine Probe massenspektrometrisch untersucht und zu Vergleichszwecken auch das Massenspektrum eines C_2H_4 -Standards bei gleichem Druck aufgenommen (siehe Tabelle 1). Der Reinheitsgrad des dargestellten Äthylens C_2H_4 ergibt sich daraus durch Vergleich der beiden Intensitäten der Masse 28 zu 99.7%.

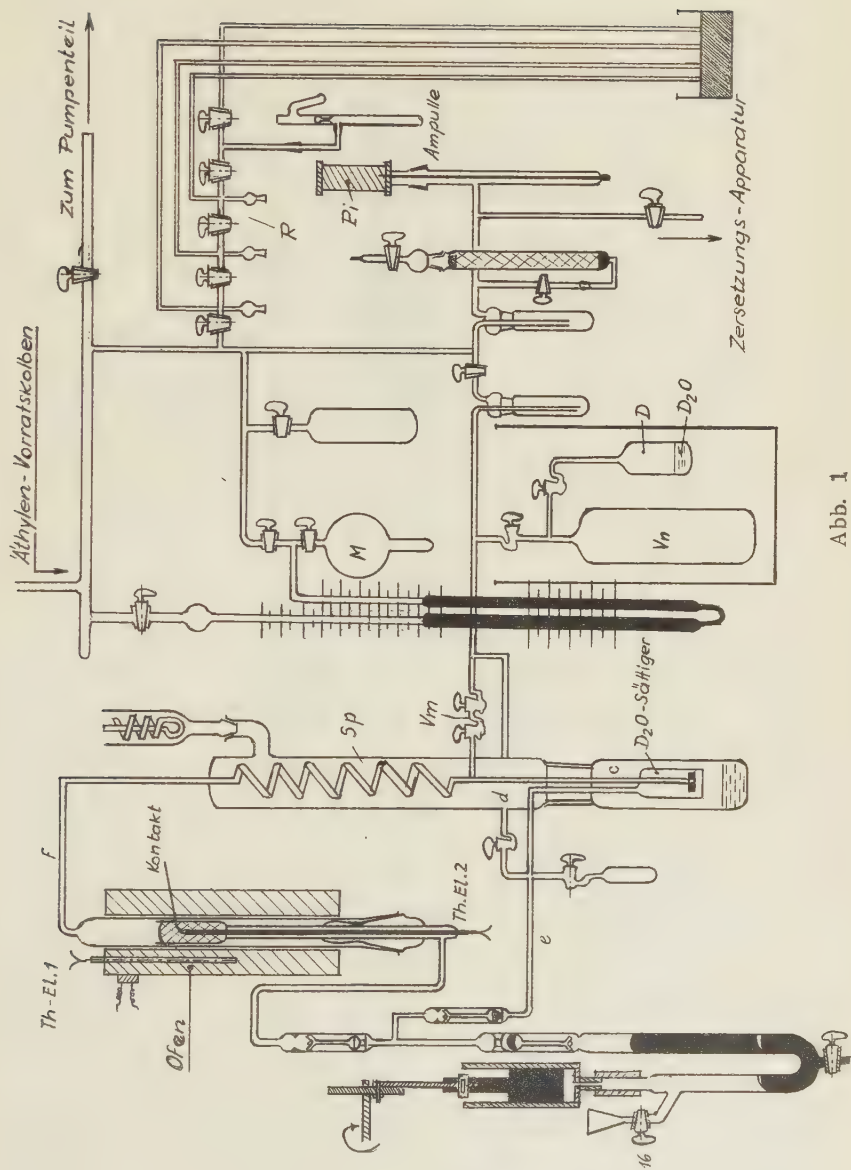


Abb. 1

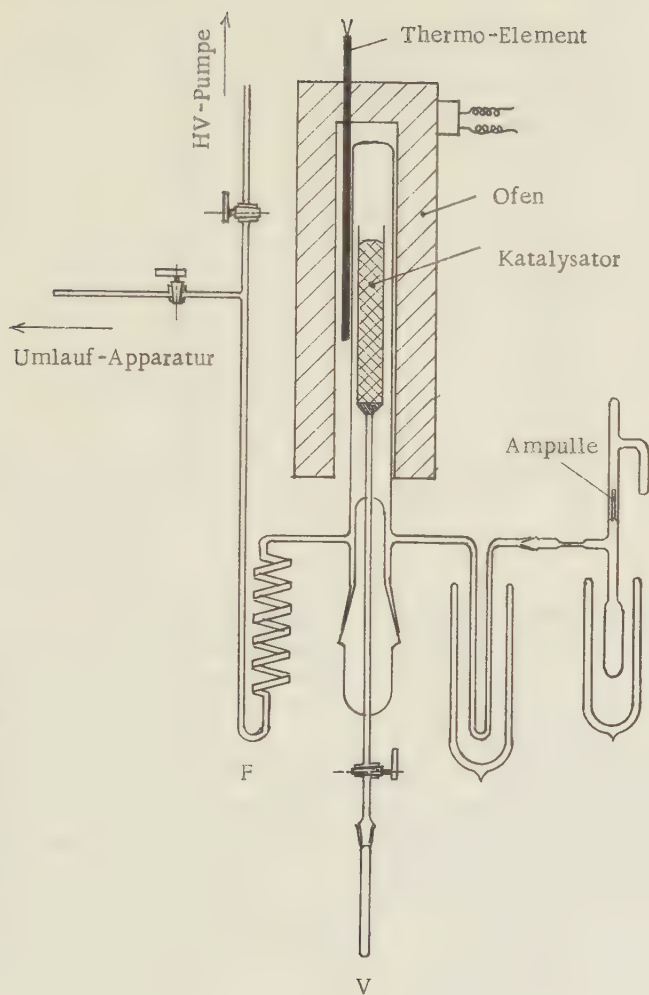


Abb. 2

Tabelle 1

Massenspektrum eines C_2H_4 -Standards und einer Probe des dargestellten C_2H_4 bei gleichem Einlassdruck

Masse m	C_2H_4 -Standard Intensitäten	C_2H_4 -Probe
12	6.33	6.31
13	11.3	11.3
14	27.3	27.0
15	3.35	3.35
24	30.5	30.7
25	103	103
26	625	629
27	669	663
28	1103	1102
29	24.9	25.1

Das partiell deuterierte Äthylen, $C_2H_2D_2$.

Um die H/D-Austauschreaktion auch in ihrer Gegenrichtung, d. h. von der Seite des leichten Wassers und des deuterierten Äthylens her zu verfolgen, musste ein solches dargestellt werden.

Dabei war es von Vorteil, dass der Deuterium-Gehalt dieses Äthylens 50% nicht zu entsprechen brauchte.

In diesem Sinne war die Dehydratation des partiell deuter. Äthylalkohols CH_3CD_2OH z. B. über tertiärem Calciumphosphat, brauchbar. Wie wir feststellen konnten, liefert dieser Kontakt je nach den Bedingungen der Dehydratation ein Äthylen-gemisch mit einem Deuterium-Gehalt von 43-46 Prozent. So setzt sich z. B. ein Äthylen-gemisch mit einem Deuterium-Gehalt von 43% aus folgenden Komponenten in Molprozenten zusammen:

$$C_2H_2D_2 = 80.3$$

$$C_2H_3D = 13.5$$

$$C_2H_4 = 6.2$$

Der partiell deuterierte Äthylalkohol, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$.

Der für die geplanten katalytischen Dehydratations-Versuche erforderliche partiell deuterierte Äthylalkohol stand uns im hiesigen Institut in Form eines Gemisches von 96% $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ und 4% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ zur Verfügung.

Seine Synthese vollzog Herr Dr. L. WANDINGER im Rahmen seiner Diplomarbeit (Lit. 7) durch Reduktion von Essigsäureanhydrid mit Lithium-deuteroalanat LiAlD_4 und Hydrolyse der Verbindung $(\text{CH}_3\text{CD}_2\text{O})_4\text{LiAl}$ mit leichtem Wasser.

In der Tabelle 2 ist das Massenspektrum dieses Alkoholgemisches angegeben, das der Dissertation von L. WANDINGER (Lit. 8) entnommen ist. Zusätzlich wurden die relativen Intensitäten gewisser Massenzahlen aufgeführt.

Die Betrachtung dieses Massenspektrums zeigt, dass dem Alkoholgemisch Peaks im Bereich sämtlicher Äthylene C_2H_4 bis C_2D_4 zukommen. Um eine Überlagerung der Peaks auszuschliessen, musste daher bei der Probeentnahme der gebildeten Äthylene auf eine sorgfältige Befreiung der Gase von Alkohol geachtet werden.

Eine Verunreinigung der Äthylene durch Alkohol ist am Auftauchen eines Peaks bei der Masse 33 feststellbar, da dieser ausschliesslich dem Alkohol zukommt. Erforderliche Korrekturen an den Äthylen-Spektren konnten dann auf Grund der Kenntnis der relativen Intensitäten des Alkohol-Spektrums angebracht werden.

Zu einer weiteren Demonstration der Deuterium-Markierung des Äthylalkohols bringen wir in Abb. 3 das UR-Teilspektrum von 100proz. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Kurveverlauf a) und des Gemisches $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ (96%) + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (4%) (Kurveverlauf b). Charakteristisch für den Ersatz von H durch D ist die Verschiebung der Valenzschwingungen C-H um einen Massenfaktor ($\sim\sqrt{2}$) zu grösseren Wellenlängen.

Die genaue Bandenzuordnung für das Gesamtspektrum des partiell deuterierten Äthylalkohols wird freundlicherweise von Herrn Prof. L. D'Or, INSTITUT DE CHIMIE, UNIVERSITÉ DE LIÈGE, vorgenommen.

Das schwere Wasser, D_2O .

Für die geplanten Untersuchungen stellte in dankenswerter Weise Herr Prof. Dr. K. Wirtz, MPI für Physik, Göttingen, hochprozentiges schweres Wasser zur Verfügung.

Zur Ermittlung des Deuterium-Gehaltes des Wassers wurde eine Isotopenbestimmung mit der Pyknometermethode durchgeführt: M. -%D = 97.1.

Tabelle 2

Massenspektrum des Gemisches $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ (96%)
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (4%)

Masse m	Intensität	rel. Intensität % von 955	Masse m	Intensität
33	955	100	19	15
32	138	14.5	18	30
31	126	13.2	17	36
30	195	20.4	16	57
29	153	16.0	15	78
28	139	19.3	14	51
48	171		44	54
47	24		43	42
46	223		42	15
45	36		41	6

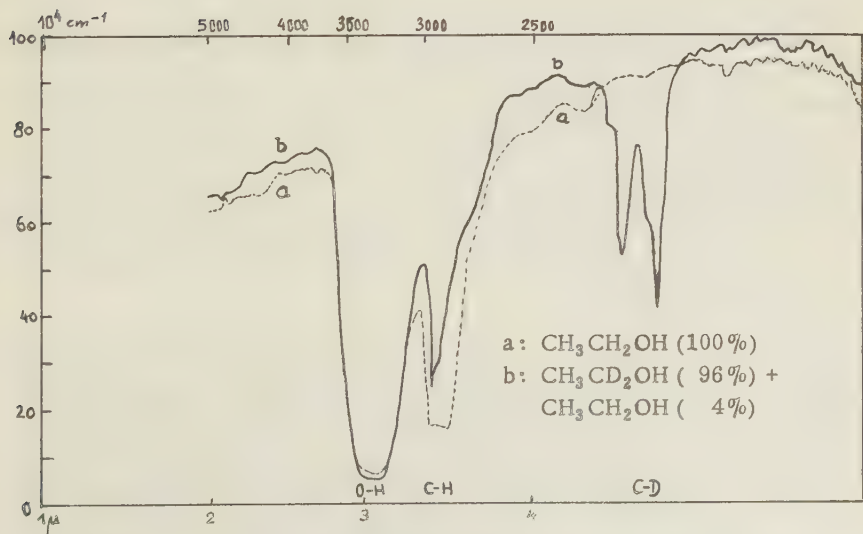


Abb. 3 UR-Teilspektren

II. Die Katalysatoren

Salzkatalysatoren

Tertiäres Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

16 g krist. Calciumchlorid, in 80 cm³ dest. Wasser gelöst, wurden unter Rühren bei 20°C mit einer Lösung aus 9 g Diammoniumphosphat in 90 cm³ dest. Wasser und 20 cm³ konz. Ammoniak tropfenweise versetzt. Der amorphe Niederschlag wurde abgesaugt und gründlich mit dest. Wasser elektrolytfrei gewaschen. Zur Trocknung wurde das Calciumphosphat 3 Stunden bei 140°C gehalten.

Vor jeder Dehydratation wurde 1 g dieser Substanz in der Katalysatorkammer bei laufenden Vakuumpumpen 2-3 Stunden auf eine Temperatur von ca. 400°C erhitzt.

Ein so vorbehandelter Calciumphosphat-Kontakt hatte eine Selektivität von Äthylen/PWasserstoff = 65.5, d. h. die Ausbeute betrug 98.5 Vol. - % Äthylen.

Wasserfreies Calciumsulfat, CaSO_4 .

Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wurde zur Entwässerung in einem offenen Tiegel innerhalb einer Stunde auf 230°C erhitzt und bei dieser Temperatur weitere 3 Stunden belassen.

Vor einer Verwendung des Katalysators wurde jeweils 1 g der wasserfreien Substanz eine Stunde im Vakuum auf 400°C erhitzt.

Die katalytische Aktivität und die Selektivität für die Alkoholdehydratation ist gering. So beträgt bei 480°C die Ausbeute an Äthylen ca. 50 Vol-%.

J. B. SENDERENS (Lit. 9) erhält für CaSO_4 (durch Entwässern von Gips bei höherer Temperatur hergestellt) bei 420°C Äthylen mit 6% Wasserstoff, für ein bei Rotglut calciniertes Präparat bei 460°C Wasserstoff mit 14% Äthylen.

Calciumfluorid, CaF_2 .

Krist. Calciumchlorid, in dest. Wasser gelöst, wurde bei Zimmertemperatur mit einer ca. 15proz. Fluorwasserstoff-Lösung unter Rühren versetzt. Der feinkristalline Niederschlag wurde abgesaugt und mit viel dest. Wasser gewaschen. Das bei 150°C getrocknete CaF_2 lag dann in äußerlich kompakter Form vor. Dieses Produkt spaltet Alkoholdampf bei 480°C überwiegend dehydrierend auf. Eine für die Dehydratation von Alkohol aktivere und selektivere Form von CaF_2 wurde durch gemeinsame Fällung von Calciumfluorid und -carbonat erhalten. Das Calciumfluorid hinterblieb nach Behandlung des schwach geglühten Niederschlages mit verdünnter Essigsäure in dichter Form.

Dagegen zeigten CaF_2 -Präparate, die durch Fällung aus Salzlösungen erhalten werden, keine mit den anderen Proben vergleichbare Aktivität.

Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Wasserhaltiges Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, wurde zur Entwässerung drei Stunden im Vakuum auf 300°C erhitzt.

Ein solches Präparat ist ein ausgesprochener Dehydratationskatalysator; die Ausbeute an Äthylen beträgt praktisch 100 Vol.-%.

Die Dehydratation setzt bei 320°C ein und ist bei 370°C sehr rasch (entwickelte Gasmenge etwa 5mal so gross als die bei tert. Calciumphosphat gemessene).

Diese Werte entsprechen der Literatur (Lit. 10).

Aluminiumphosphat-Bimsstein, AlPO_4 .

Ein Aluminiumphosphat-Bimsstein-Katalysator wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von V. KOMAREWSKY, W. JOHNSTONE u. P. YODER (Lit. 11) dargestellt.

Aluminiumhydroxyd wurde aus einer Aluminiumnitrat-Lösung mit Natronlauge gefällt und darauf die Fällung durch Zugabe von weiteren Mengen Natronlauge in Lösung gebracht. Zur Entfernung von Ungelöstem wurde filtriert. Durch Zugabe von festem Ammoniumchlorid wurde das Aluminiumhydroxyd wieder ausgefällt, die Fällung filtriert und gründlich mit dest. Wasser gewaschen. Die Trocknung des Hydroxydes geschah zuerst zwei Stunden bei 130°C , dann drei Stunden bei 240°C . 3 g dieses getrockneten Produktes wurden mit 11 g 90proz. Phosphorsäure verrührt. Die nach zwei Stunden resultierende Paste liess sich auf Bimssteinkörnern aufragen und wurde zur Verfestigung 22 Stunden bei 220°C gehalten.

Das so erhaltene Material wurde zur Sublimation des Phosphorpentoxyds zusätzlich im Vakuum auf 350°C erhitzt.

Die Alkoholdehydratation erfolgt an diesem Kontakt zu 100%.

Intermetallische Verbindungen.

Als eine intermetallische Verbindung stand uns Aluminiumantimonid AlSb in undotierter und dotierter Form zur Verfügung:

$\text{AlSb}^{+)}$: p-Typ Halbleiter, Leitfähigkeit = $93.4 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$\text{AlSb} + \text{Zn} (1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Atomprozent})^{++)}$:

p-Typ Halbleiter, Leitfähigkeit = $144.0 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Hersteller: ⁺⁾ Firma Siemens

⁺⁺⁾ G. Greger, Dissertation München 1957

AlSb + Se ($9.5 \cdot 10^{-2}$ Atomprozent)^{+) :}

n-Typ Halbleiter, Leitfähigkeit = $124 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Die Verbindungen kamen immer in feingepulverter Form (ca. 2 g) zur katalytischen Anwendung.

Oxyde und Mischoxyde.

Chromoxyd, Cr_2O_3 -I.

22 g krist. Chromnitrat, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen), in 500 ccm dest. Wasser gelöst, wurden unter starkem Rühren tropfenweise zuerst mit 200 ccm 2n NH_3 , dann noch mit 10 ccm konz. NH_3 + 90 ccm dest. Wasser bei Zimmertemperatur versetzt. Zur Reinigung wurde der Niederschlag 3mal dekantiert, schliesslich filtriert (langwierig) und mehrmals im Büchner-Trichter mit dest. Wasser gewaschen.

Temperaturbehandlung der blaugrünen Substanz:

20 Tage bei Zimmertemperatur, 16 Stunden bei 120°C ,

22 Stunden bei 600°C und 30 Minuten bei 950°C .

Das so erhaltene grüne Chromoxyd besitzt eine spez. Oberfläche nach B. E. T. von $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chromoxyd, Cr_2O_3 -II.

Unter intensivem Rühren wurde eine Ammoniak-Lösung (20 ccm konz. NH_3 + 200 ccm dest. H_2O) langsam zu einer 0.1n Chromchlorid-Lösung ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2] \text{ Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) zutropfen gelassen. Nachdem innerhalb einiger Stunden das gebildete Chromhydroxydgel durch noch vorhandene Cr^{3+} -Ionen peptisiert worden war, fiel auf Zusatz von konz. Ammoniak ein blaugrüner Niederschlag aus, der sofort filtriert und gewaschen wurde.

Nach einer 24stündigen Trocknung bei 120°C erschien das Produkt schwarz, und wurde dann noch 4 Stunden im abgedeckten Tiegel auf 400°C erhitzt. Das schwarze, bei 120°C Trocknungstemperatur erhaltene Produkt kann etwa mit dem von H. W. KOHLSCHÜTTER (Lit. 12) beschriebenen identifiziert werden.

^{+) Hersteller: G. Greger, Dissertation München 1957.}

Kieselsäure, SiO_2 .

Zur Darstellung des Gels wurde gemäss einer Vorschrift von A. B. BROWN u. E. E. REID (Lit. 13) eine Natronwasserglas-Lösung mit einem Na_2O -Gehalt von etwa 4.5% unter heftigem Rühren mit der äquivalenten Menge Salzsäure zusammengebracht. Das entstandene Hydrosol erstarrte nach einiger Zeit zum Hydrogel und wurde über einen Buchner-Trichter abgesaugt und mit dest. Wasser salzfrei gewaschen. Hierauf erfolgte die Trocknung des abgepressten Materials bei 130°C , eine Entwässerung dann mehrere Stunden bei 400°C . Technische Verwendung findet dieser Katalysator-Typ zur Herstellung von Alkylaminen aus Alkohol und Ammoniak.

γ -Aluminiumoxyd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{†)}.

Zu einer kalten Aluminiumnitrat-Lösung ($300\text{ g Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{ H}_2\text{O} + 4\text{ Ltr. dest. Wasser}$) wurde unter kräftigem Rühren eine verdünnte Ammoniak-Lösung (1:1) zutropfen gelassen (bis zu einem $\text{pH} = 7\text{-}8$). Der Niederschlag wurde 12 mal mit je 3 Ltr. dest. Wasser digeriert und dekantiert, abfiltriert, 12 Stunden bei 120°C getrocknet und 2.5 Stunden bei 600°C geglüht. Weisse, harte, matte Brocken. Spezif. Oberfläche nach E. E. T. = $242\text{ m}^2/\text{g}$.

Eine eingehende Charakterisierung des Aluminiumoxyd-Präparates wird von H. MANHARD (Lit. 14) angegeben (Farbstoffabsorption aus Lösungen, Gasdurchlässigkeitsmessungen, Scheindichtebestimmungen, Bestimmung des Porenvolumens und der Porosität).

Der Aluminiumoxyd-Kontakt dehydratisiert Alkohol nahezu selektiv (98% Äthylen, 2% Wasserstoff).

Zinkoxyd, ZnO ^{†)}.

$750\text{ g Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ wurden in 2 Ltr. dest. Wasser gelöst, dann auf 3.5 Ltr. aufgefüllt und in diese Lösung bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren 1.2 Ltr. einer verdünnten Ammoniak-Lösung (1:1) eingetrofft. Anschliessend wurde dekantiert und die Fällung in Faltenfiltern von der Mutterlauge getrennt. Der Niederschlag wurde mit dest. Wasser digeriert und dann durch fortgesetztes Dekantieren und Digerieren in zwei Wochen 14mal mit je 4 Ltr. dest. Wasser gewaschen, bis im Waschwasser kein Nitrat (Sulfanilsäure-Reagenz) mehr gefunden wurde.

Darauf wurde abfiltriert, 4 Stunden bei 140°C getrocknet und die Fällung in 3 Portionen bei 620°C einschliesslich der Anheizzeit 3.5 Stunden geglüht.

^{†)} Hersteller: H. MANHARD, Diplomarbeit München 1954

Mikroskopisches Bild: Die Teilchen sind deutlich einzeln sichtbar und zeigen geradlinig begrenzte Umrisse, darunter Rauten, Sechsecke und Rechtecke. Mittlerer Korndurchmesser = $33 \cdot 10^{-4}$ cm.

Spezif. Oberfläche nach B. E. T = $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$.

Selektivität $k_{\text{Äthylen}}/k_{\text{Wasserstoff}} = 0.445$ (bei 625°C).

Weitere Angaben zur Charakterisierung des Zinkoxydes werden von H. MANHARD (Lit. 14) aufgeführt.

Magnesiumoxyd, MgO .

Als Magnesiumoxyd-Katalysator wurde Merck'sches MgO -Präparat verwendet. Dieses Präparat spaltet Alkoholdampf bis zu 400°C nicht auf, in Übereinstimmung mit Angaben von P. SABATIER und A. MAHLE (Lit. 15). Nach längerer Einwirkungszeit ist etwas Wasserstoff nachweisbar.

Thoriumoxyd, ThO_2 .

Unter Rühren wurde bei Zimmertemperatur eine wässrige Thoriumnitrat-Lösung ($15 \text{ g Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} + 200 \text{ ccm H}_2\text{O}$) tropfenweise mit halbkonzentrierter Ammoniak versetzt, der voluminöse Niederschlag filtriert und gewaschen. Die Vortrocknung geschah 10 Stunden bei 120°C , die Entwässerung des Oxydhydrates 4 Stunden bei 400°C im Vakuum.

Der Zerfall des Alkohols an diesem Kontakt liefert bei 400°C rd. 50% Äthylen, in Übereinstimmung mit Angaben von G. J. HOOVER u. E. K. RIDEAL (Lit. 16).

Titandioxyd, TiO_2 .

Als Titandioxyd-Katalysator wurde Merck'sches TiO_2 -Präparat verwendet, welches bei 450°C Äthylalkohol zu 68% in Äthylen aufspaltet. P. SABATIER (Lit. 17) findet für die Zerfallsreaktion an TiO_2 im Bereich von 350 - 450°C 35% Wasserstoff.

Blaues Wolframoxyd, W_2O_5 .

Blaues Wolframoxyd wurde aus gelbem Wolfram-(VI)-oxyd durch Reduktion mit Alkoholdampf bei 350°C erhalten. Das Präparat dehydratisiert Alkohol bei 400°C zu 98%. J. N. PATTISON (Lit. 18) findet bei 405°C ebenfalls 98.5% Äthylen. Die Aktivität für die Alkohol-Spaltung ist mit der von γ -Aluminiumoxyd zu vergleichen; siehe auch A. B. BROWN u. E. E. REID (Lit. 13).

Aluminiumoxyd-Chromoxyd, Al_2O_3 - Cr_2O_3 .

Nach einer Vorschrift von F. J. SANDERS u. B. F. DODGE (Lit. 19) wurden 1.8 g Chromsäureanhydrid (CrO_3) in 64 ccm dest. Wasser gelöst und dieser Lösung 5 g konz. HNO_3 und 2 g abs. Äthylalkohol zugegeben. Die Reduktion zu Chrominitrat erfolgte durch Kochen der Lösung innerhalb von 15 min vollständig. Nach Verdünnen auf 300 ccm wurden 22.5 g Aluminiumnitrat zugesetzt. Daraufhin wurde die Lösung auf 85°C erhitzt und mit soviel verdünnten Ammoniak (1:10) versetzt, bis die Fällung vollständig war. Nachdem auf 900 ccm verdünnt worden war, erfolgte eine seibenmalige Dekantation, schliesslich die Filtration. Der Filtrückstand wurde abgepresst, bei 120°C vorgetrocknet und anschliessend 4 Stunden auf 400°C erhitzt. Zusammensetzung des schwach gelblichen Präparates $\text{Al} : \text{Cr} \approx 3 : 1$.

Aluminiumoxyd-Kieselsäure, Al_2O_3 - SiO_2 .

Zu 2 g Wasserglas-Lösung, verdünnt mit 18 ccm dest. Wasser, wurde unter Rühren zuerst Ammoniumchlorid-Lösung (0.5 g NH_4Cl + 4 ccm H_2O), dann in die einsetzende Kieselsäure-Ausscheidung eine Lösung von 35 g Aluminiumnitrat in 185 ccm dest. Wasser zutropfen gelassen. Zur weiteren Kieselsäure-Fällung erfolgte eine nochmalige Zugabe von Ammoniumchlorid-Lösung. Nachdem der Lösung 10 ccm Ammoniak zugefügt waren, wurde sie aufgeköcht und nochmals mit der gleichen Ammoniak-Menge versetzt. Bei etwa 50°C setzte die kräftige Niederschlagsbildung ein. Nach kurzem Aufkochen wurde heiss filtriert und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Produkt wurde dann 24 Stunden bei 120°C getrocknet und 4 Stunden auf 400°C erhitzt. Ungefähre Zusammensetzung des Präparates $\text{Al} : \text{Si} = 10 : 1$. Die Alkoholspaltung vollzieht sich an diesem Kontakt prakt. ohne Wasserstoffbildung.

Aluminiumoxyd-Wolframsäure, Al_2O_3 - WO_3

Die Darstellung von Aluminiumoxyd-Wolframsäure erfolgte nach einer Vorschrift von F. J. SANDERS u. B. F. DODGE (Lit. 19). 10 g Aluminiumnitrat wurden in 400 ccm dest. Wasser gelöst und bei 85°C unter heftigem Rühren mit Ammoniak (1 Tl. konz. Ammoniak, verdünnt mit 2 Tlen. Wasser) versetzt, bis die Fällung vollständig war. Die Suspension des Aluminiumhydroxydes wurde auf 2.4 Ltr. verdünnt und das Hydroxyd durch mehrmalige Dekantation gewaschen. Daraufhin wurden 120 ccm des Aluminiumhydroxyd-Schlammes mit 1.1 g Wolframsäure unter starkem Rühren zum Kochen erhitzt, dann der Rückstand

filtriert, abgepresst und bei 120°C getrocknet. Zur weiteren Entwässerung wurde das Präparat 4 Stunden auf 400°C erhitzt.

Ungefähre Zusammensetzung-Al: W = 4: 1.

Crack-Katalysator, SiO_2 - Al_2O_3 -I

Entsprechend einer Vorschrift aus Houben-Weyl (Lit. 20) wurde eine Wasserglaslösung (28 g Kieselsäure) mit dest. Wasser auf 900 ccm verdünnt und unter Rühren mit 22.5 g Ammoniumchlorid, gelöst in 180 ccm Wasser, versetzt.

Das ausgeschiedene Gel wurde filtriert, gründlich gewaschen und im feuchten Zustand mit 28 g Aluminiumnitrat versetzt. Nach intensivem Durchmischen wurde die Masse auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und solange erhitzt, bis sich keine Stickoxyde mehr bildeten.

Die Substanz wurde dann zusätzlich noch 4 Stunden auf 400°C erhitzt.

Ungefähre Zusammensetzung-Si: Al = 6: 1.

Crack-Katalysator, SiO_2 - Al_2O_3 -II

Als technischer Katalysator stand uns ein nach dem Goldschmidt-Verfahren hergestellter Crack-Katalysator zur Verfügung (Regenerierter Katalysator, Kontr. Nr. B 926 31. Oktober 56, Mobil Oil AG, Deutschland).

Spezif. Oberfläche nach B. E. T. = 18.7 m²/g.

III. Die massenspektrometrische Untersuchung der Äthylen-Proben

Die massenspektrometrischen Analysen wurden an verschiedenen Stellen durchgeführt. Unser besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. L. D'Or,
INSTITUT DE CHIMIE, UNIVERSITÉ DE LIÈGE - Belgien

Herrn P. B. Weisz,
Socony Mobil Oil Company, Inc.,
Paulsboro, New Jersey,
Research and Development Laboratory - USA

Herrn Dr. E. L. Mackor,
KONINKLIJKE SHELL-LABORATORIUM, AMSTERDAM - Holland

Herrn Dr. K. E. Habfast u. Herrn Dipl. Phys. K. Kräutle,
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München - Deutschland

Die Übereinstimmung der Analysenwerte für identische Proben war in allen Fällen sehr gut.

Die Auswertung der Spektren geschah durch Anwendung der tabellierten Eichspektren der Äthylene für Massenspektrometer vom Consolidated Typ, vgl. V. DIBELER, F. MOHLER u. M. DE HEMPTINNE (Lit. 21).

Für das vom Consolidated Typ abweichende Massenspektrometer des Institutes wurden durch Vergleich der relativen Intensitäten von leichtem Äthylen C_2H_4 dieses Gerätes mit den tabellierten Werten (Lit. 21) in guter Näherung Bezugsspektren für die deuter. Äthylene extrapoliert.

D. Die experimentellen Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse, die nachfolgend in Tabellen wiedergegeben werden, beziehen sich auf Versuche zur Dehydratation des partiell deuterierten Äthylalkohols und auf das Studium von Protium-Deuterium-Austauschvorgängen zwischen Äthylen und Wasser oder zwischen Äthylenen an Festkörpern.

I. Die Dehydratation des partiell deuter. Äthylalkohols in der Zersetzungsapparatur

Nach dem dynamischen Arbeitsprinzip wurde die Zerfallsreaktion an einer Reihe von Katalysatoren durchgeführt. Diese Arbeitsweise liefert durchwegs ein fast austauschfreies Äthylengemisch und ermöglicht somit das unmittelbare Studium der Zerfallsreaktion der markierten Verbindung $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$.

In Tabelle 3 werden die massenspektrometrischen Analysenwerte für die einzelnen Versuche angegeben. Die an unterschiedlichen Proben (etwas unterschiedliche Vorbehandlung in der Katalysatorkammer) des gleichen Kontaktes erfolgten Dehydratationen sind für drei Katalysatoren ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ZnO) durch jeweils zwei Versuche mit etwas voneinander abweichenden Analysenwerten aufgeführt.

Für eine genauere Beurteilung aller Zahlenverhältnisse wird bei einigen der Proben der Einfluss einer Äthylen-Äquibrierung ($\text{C}_2\text{H}_4 < 4\%$) nach der Gleichung $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ und eines gewissen Austausches der Äthylene mit Wasser ($\text{C}_2\text{H}_4 > 4\%$) zu berücksichtigen sein.

In beiden Fällen führt die Korrektur zu einer erhöhten Beteiligung von Mechanismus 2, Seite an der Dehydratation. Während sich an Calciumphosphat der Betrag der Äquibrierung (Probe 1, Tab. 3) experimentell eliminieren liess (Probe 2, Tab. 3), erfolgte die Korrektur der Probe 4 an Calciumfluorid gemäss der Reaktionsgleichung (Probe 4'). Alle übrigen Proben der Tabelle sind unkorrigiert.

Die Umrechnung der Analysenwerte für die Dehydratation von 100proz. partiell deuter. Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ geschah in Tabelle 4, Seite 20 (0% - $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ und 0% - $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$). Der Isotopen-Effekt α in Tab. 4 wird auf Seite 54 besprochen.

Tabelle 3

Salzkatalysatoren

Probe	Katalysator	°C Temp.	min Zeit	% C ₂ H ₂ D ₂	% C ₂ H ₃ D	% C ₂ H ₄	Mol. -% D
1	Ca ₃ (PO ₄) ₂	380	2	86.0	11.6	2.4	45.9
2	Ca ₃ (PO ₄) ₂	405	2	87.6	8.4	4.1	45.9
3	CaSO ₄	480	40	82.0	13.5	4.5	44.4
4	CaF ₂	480	40	81.9	16.4	1.7	45.0
5	AlPO ₄	390	2	85.0	11.6	3.5	45.2
6	Al ₂ (SO ₄) ₃	420	2	77.8	18.0	4.2	43.4
4'	CaF ₂	480	40	84.2	11.8	4.0	45.0

Intermetallische Verbindungen

7	p-AlSb	420	2	80.4	15.5	4.1	44.0
8	p-AlSb(Zn)	455	2	77.9	15.7	6.3	42.8
9	n-AlSb(Se)	455	2	83.4	13.2	3.4	45.0

Oxyde und Mischoxyde

10	γ-Al ₂ O ₃	400	2	82.2	12.3	5.4	43.5
11	γ-Al ₂ O ₃	455	1	81.4	14.2	4.4	44.3
12	ZnO	455	2	85.3	10.4	4.3	45.3
13	ZnO	405	6	85.3	9.6	5.1	45.1
14	SiO ₂	400	70	85.1	10.6	4.3	45.2
15	Cr ₂ O ₃ -I	400	>70	keine Äthylen-Bildung			
16	Cr ₂ O ₃ -II	400	1	83.3	12.0	4.7	44.7
17	ThO ₂	400	2	86.0	9.8	4.2	45.4
18	TiO ₂	450	2	81.9	13.8	4.3	44.4
19	bl. W ₂ O ₅	388	1	84.7	10.8	4.5	45.0
20	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	400	2	82.3	13.1	4.5	44.4
21	Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃	400	2	83.8	11.8	4.3	44.9
22	Al ₂ O ₃ -WO ₃	400	2	81.7	13.2	5.1	44.2
23	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -I	400	30	86.0	10.2	3.8	45.5

Molare-Prozente Äthylen für die Dehydratation des partiell deuter.
Äthylalkohols (95% CH₃CD₂OH + 5% CH₃CH₂OH) an Festkörpern.

Tabelle 4

Salzkatalysatoren

Probe	Katalysator	% $C_2H_2D_2$	% C_2H_3D	$\frac{C_2H_2D_2}{C_2H_3D} = \frac{k_2}{k_1}$	Mol. -% D	Isotopen- Effekt $\propto$ (berechnet)	$\frac{k_2}{k_1 \cdot \alpha}$
1	$Ca_3(PO_4)_3$	88.1	11.9	7.4	47.0	2.2	3.35
2	$Ca_3(PO_4)_3$	91.2	8.8	10.4	47.8	2.2	4.75
3	$CaSO_4$	84.2	13.8	6.0	45.5	2.06	2.91
4	CaF_2	83.3	16.7	5.0	45.9	2.06	2.43
5	$AlPO_4$	88.1	11.9	7.3	47.0	2.2	3.34
6	$Al_2(SO_4)_3$	81.3	18.7	4.3	45.4	2.29	1.88
4'	CaF_2	87.8	12.2	7.1	46.9	2.06	3.46

Intermetallische Verbindungen

7	p-AlSb	83.9	16.1	5.2	45.9	2.16	2.41
8	p-AlSb(Zn)	83.3	16.7	5.0	45.8	2.08	2.40
9	n-AlSb(Se)	86.4	13.4	6.3	46.6	2.08	3.00

Oxide und Mischoxyde

10	$\gamma-Al_2O_3$	87.0	13.0	6.7	46.7	2.2	3.06
11	$\gamma-Al_2O_3$	85.3	14.7	5.7	46.3	2.08	2.74
12	ZnO	89.2	10.8	8.2	47.3	2.19	3.75
13	ZnO	89.8	10.2	8.9	47.4	2.19	4.06
14	SiO_2	89.0	11.0	8.0	47.2	2.19	3.65
15	Cr_2O_3 - I	keine Äthylen-Bildung					
16	Cr_2O_3 - II	87.5	12.5	7.0	46.8	2.19	3.18
17	ThO_2	89.8	10.2	8.8	47.5	2.19	4.00
18	TiO_2	85.5	14.5	5.9	46.3	2.08	2.84
19	bl. W_2O_5	88.8	11.2	7.8	47.2	2.2	3.54
20	Al_2O_3 - SiO_2	86.4	13.6	6.3	46.6	2.19	2.87
21	Al_2O_3 - Cr_2O_3	87.7	12.3	7.1	46.8	2.19	3.24
22	Al_2O_3 - WO_3	86.1	13.9	6.2	46.5	2.19	2.84
23	SiO_2 - Al_2O_3 - I	89.5	10.5	8.4	47.3	2.08	4.05

II. Die Dehydratation des partiell deuter. Äthylalkohols in der Umlauf-Apparatur

Weitere Dehydratations-Versuche wurden unabhängig von der Zersetzungs-apparatur auch im Umlauf-System durchgeführt.

Die Durchführung der Dehydratation in einer quasidynamischen Anordnung ermöglicht eine zeitliche Verfolgung der D/H-Austauschreaktionen in einem System äquimolarer Zusammensetzung an Äthylen und Wasser bis zu einem Endzustand, gegebenenfalls dem Gleichgewichtszustand.

Aus dem Alkoholvorratsgefäß wurde hierzu jeweils eine gewisse Menge Alkohol im Umlauf-System auskondensiert und im abgesperrten System (Hähne 3, 5 u. 6 geschlossen) verdampfen gelassen, nachdem die elektrisch beheizten Rohrleitungen, der Siedethermostat (c, d, Sp) und der Kontakt die erforderlichen Temperaturen angenommen hatten. Der sich im System ein-stellende Druck konnte an den Schenkeln der Umlaufpumpe abgelesen werden.

Durch Einschalten der Umlaufpumpe wurde der Reaktionsbeginn festgelegt. Eine erste Probeentnahme der Reaktionsprodukte erfolgte, nachdem der Druck im System mindestens auf das Doppelte des Anfangswertes (entsprechend dem vollständigen Umsatz der eingesetzten Alkoholmenge) angestiegen war und keine Druckzunahme mehr erfolgte. (Druck-Kontrolle durch kurzfristiges Unterbrechen der Pumpe durch Öffnen von Hahn 16).

Nachfolgend werden die massenspekt. Analysenwerte für die einzelnen Versuche angegeben. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt gesondert im Abschnitt E.

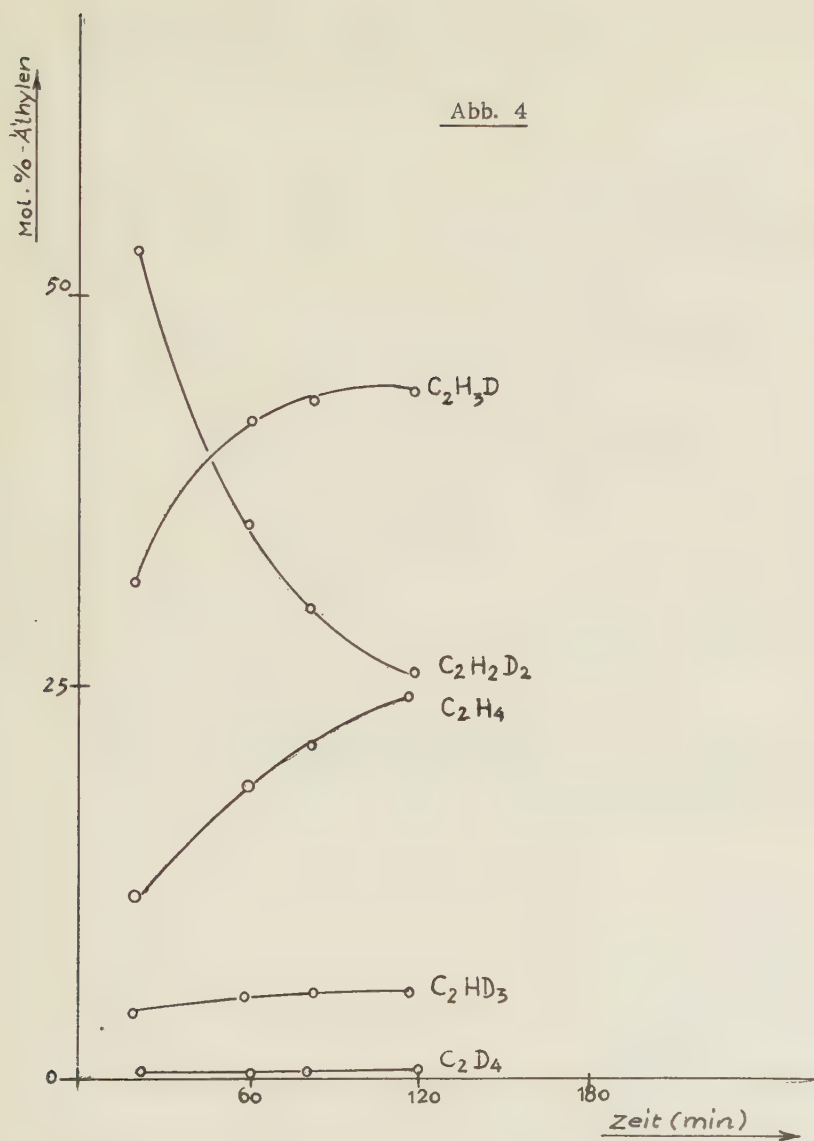
Versuch 1: γ -Al₂O₃ als Katalysator (vgl. Abb. 4)

Alkohol CH₃CD₂OH wurde bei 400°C dehydratisiert. Vollständiger Umsatz der eingesetzten Alkoholmenge nach ca. 10 min.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt:

Probe	1	2	3	4
Zeit (min)	20	60	82	118
Mol. % Äthylen				
C ₂ D ₄	0.3	0.3	0.4	0.5
C ₂ D ₃ H	4.2	5.3	5.5	5.7
C ₂ H ₂ D ₂	52.4	34.2	29.8	26.2
C ₂ H ₃ D	31.6	41.8	43.2	43.5
C ₂ H ₄	11.5	18.4	21.2	24.2
Mol. % Deuterium im Äthylen				
	37.5	31.8	30.2	28.7
Quotient K ₅ = (C ₂ H ₃ D) ² / (C ₂ H ₄) (C ₂ D ₂ H ₂)				
	1.67	2.98	3.0	3.0
Quotient K ₆ = (C ₂ H ₂ D ₂) ² / (C ₂ H ₃ D) (C ₂ HD ₃)				
	21.7	5.27	3.76	2.76
Quotient K ₇ = (C ₂ HD ₃) ² / (C ₂ H ₂ D ₂) (C ₂ D ₄)				
	1.12	2.73	2.54	2.48

Abb. 4



Versuch 2: γ -Al₂O₃ als Katalysator (vgl. Abb. 5)

Alkohol CH₃CD₂OH wurde bei 400° C dehydratisiert. Vollständiger Umsatz der eingesetzten Alkoholmenge nach ca. 10 min.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt:

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8
Zeit (min)	10	30	50	60	70	90	150	260
Mol. % Äthylen								
C ₂ D ₃ H	0.8	1.5	1.8	1.9	2.1	1.7	0.8	0.5
C ₂ H ₂ D ₂	65.5	46.6	37.8	33.2	31.0	26.8	17.1	10.0
C ₂ H ₃ D	28.7	39.2	44.0	46.5	47.2	46.3	43.6	37.5
C ₂ H ₄	5.0	12.5	16.4	18.4	19.7	25.2	38.5	52.0
Mol. % Deuterium im Äthylen								
	40.5	34.2	31.2	29.6	28.8	26.2	20.0	14.3
Quotient $K_5 = (C_2H_3D)^2 / (C_2H_4)(C_2H_2D_2)$								
	2.52	2.63	3.10	3.54	3.64	3.17	2.89	2.70

Versuch 3: γ - Al_2O_3 als Katalysator

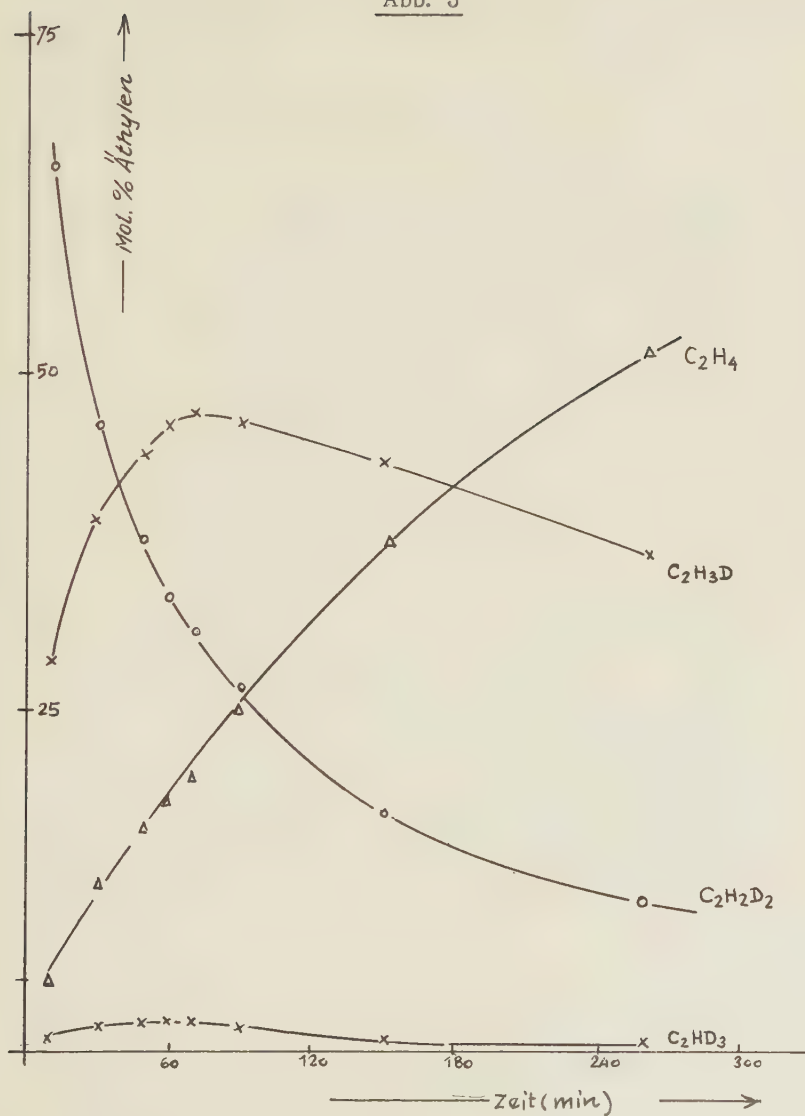
Alkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ wurde bei 400°C dehydratisiert.

Vollständiger Umsatz der eingesetzten Alkoholmenge nach ca. 10 min.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt:

Probe	1	2	3	4
Zeit (min)	60	120	240	360
Mol. % Äthylen				
C_2D_4	0.1	0.4	0.1	0.1
$\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$	2.1	1.0	0.9	0.7
$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	17.9	9.0	8.3	8.2
$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	45.5	38.6	37.1	36.5
C_2H_4	34.5	51.0	53.5	54.5
Mol. % Deuterium im Äthylen				
	21.9	15.3	14.1	13.8
Quotient $K_5 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2 / (\text{C}_2\text{H}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)$				
	3.36	3.25	3.11	3.0

Abb. 5



Versuch 4: p-AlSb (undotiert) als Katalysator.

Die Zerfallsreaktion des Alkoholdampfes an p-AlSb liefert bei 420°C Äthylen mit rd. 8% Wasserstoff. Etwa die gleiche Menge Wasserstoff wird gebildet, wenn Äthylen unter Wasser-Ausschluss über p-AlSb geleitet wird (dehydrierende Cracking des Äthylens).

Die massenspektrometrische Analyse ergibt:

Probe	1	2	3
Zeit (min)	120	280	670
Mol. % Äthylen			
C_2D_4	0.5	0.1	0.2
C_2HD_3	0.8	0.5	0.6
$C_2H_2D_2$	78.8	78.4	77.7
C_2H_3D	17.4	18.3	19.5
C_2H_4	2.4	1.7	1.9
Mol. % Deuterium im Äthylen			
	44.8	44.5	44.5
Quotient $K_5 = (C_2H_3D)^2 / (C_2H_4) (C_2H_2D_2)$			
	1.6	2.5 ₂	2.5 ₇

Versuch 5: AlPO_4 -Bimsstein als Katalysator

Die Zerfallsreaktion des Alkoholdampfes an AlPO_4 -Bimsstein liefert bei 390°C Äthylen mit rd. 2% Wasserstoff.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt an Äthylen:

Probe	1	2	3	4
Zeit (min)	80	200	320	390
Mol. % Äthylen				
C_2D_4	0.1	0.1	0.2	0.2
$\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$	1.3	0.7	0.8	0.8
$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	84.3	84.0	84.0	82.3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	12.9	13.1	13.0	14.4
C_2H_4	1.3	2.1	2.0	2.2
Mol. % Deuterium im Äthylen				
	46.3	45.9	46.0	46.0
Quotient $K_5 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2 / (\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)$				
	1.6	1.0	1.0	1.1

Versuch 6: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ als Katalysator.

Aluminiumsulfat spaltet Alkoholdampf bei 420°C nur dehydratisierend.
Das Reaktionsprodukt ist praktisch Wasserstoff-frei.

Die massenspektrometrische Analyse liefert an Äthylen:

Probe	1	2	3	4
Zeit (min)	90	125	155	180
Mol. % Äthylen				
C_2D_4	-	-	-	-
$\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$	-	-	-	-
$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	77.6	77.1	76.9	76.5
$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	18.6	19.9	20.5	21.2
C_2H_4	3.8	3.0	2.7	2.3
Mol. % Deuterium im Äthylen				
	43.4	43.5	43.5	43.5
Quotient $K_5 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2 / (\text{C}_2\text{H}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)$				
	1.1	1.7	2.0	2.6

Versuch 7: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als Katalysator.

Die Zerfallsreaktion des Alkohols an tertiärem Calciumphosphat liefert bei 380°C ein Äthylen mit rd. 2% Wasserstoff.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt an Äthylen:

Probe	1	2	3	4
Zeit (min)	60	150	240	300
Mol. % Äthylen				
C_2D_4	0.1	-	-	0.1
$\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$	0.2	-	-	0.1
$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	86.4	85.1	84.9	83.1
$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	11.4	12.9	14.0	14.5
C_2H_4	1.8	1.9	1.9	2.1
Mol. % Deuterium im Äthylen				
	46.3	45.7	46.0	45.0
Quotient $K_5 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2 / (\text{C}_2\text{H}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)$				
	0.8	1.0	1.3	1.2

Versuch 8: SiO₂-I als Katalysator.

Kieselsäure, SiO₂-I, erwies sich im Versuch 12, Seite 48 für den H/D-Austausch zwischen Äthylen und schwerem Wasser innerhalb einer Versuchszeit von 6 Stunden als völlig inaktiv.

Im Anschluss an diesen Austauschversuch wurde an der gleichen Kontaktprobe für die Alkohol-Dehydratation eine Inkubationszeit von mindestens einer Stunde festgestellt. Die Aktivität des Kontaktes war auch dann nur gering.

So hatte sich eine bestimmte Alkoholmenge noch nach 450 min Umlaufzeit nicht vollständig umgesetzt, dagegen an Aluminiumoxyd bereits innerhalb von etwa 10 min. In Abweichung von der üblichen Untersuchungsmethode erfolgten die Probeentnahmen für Versuch 8 vor dem restlosen Umsatz des eingesetzten Alkohols.

Nach Vorgabe jeweils neuer Alkoholmengen verliefen aufeinanderfolgend die Versuche a, b und c an derselben Kontaktprobe.

Die massenspektrometrische Analyse ergibt an Äthylen:

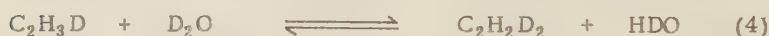
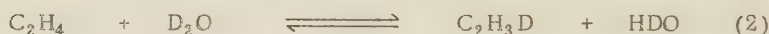
Versuch	a		b		c			
Temperatur °C	400		400		430			
Probe	1	2	1	2	1	2	3	4
Zeit (min)	60	300	50	240	50	135	295	450
Mol. % Äthylen								
C ₂ H ₂ D ₂	0.0	85.1	85.1	85.4	84.6	84.0	84.0	84.5
C ₂ H ₃ D	0.0	10.6	11.1	10.3	12.0	14.5	13.3	11.1
C ₂ H ₄	0.0	4.3	3.9	4.2	3.4	1.5	2.8	4.4
Mol. % Deuterium im Äthylen								
	0.0	45.2	45.2	45.2	45.3	45.5	45.4	45.0

III. Der Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen und Wasser an Oxyd-Katalysatoren

Die Versuche zur Dehydratation des part. deuter. Alkohols haben die katalytische Aktivität von Aluminiumoxyd für den Wasserstoff-Isotopenaustausch der Reaktionsprodukte aufgezeigt. Es war daher von Interesse, auch das Verhalten anderer Oxyde gegenüber einem H/D-Austausch zwischen Äthylen und Wasser zu untersuchen.

Die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse sind in Tabellen und Figuren wiedergegeben. Alle Versuche wurden in der Umlauf-Apparatur nach dem quasidynamischen Prinzip durchgeführt. Bis auf die Austauschversuche an Aluminiumoxyd wurden alle anderen vor Erreichen des stabilen Endzustandes abgebrochen.

Der zeitliche Verlauf der vier Äthylen-Wasser-Austauschreaktionen



und der Äthylen-Austauschreaktion



wird durch die entsprechenden Quotienten

$$K_1 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D}) (\text{H}_2\text{O})}{(\text{C}_2\text{H}_4) (\text{HDO})}$$

$$K_2 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D}) (\text{HDO})}{(\text{C}_2\text{H}_4) (\text{D}_2\text{O})}$$

$$K_3 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2) (\text{H}_2\text{O})}{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D}) (\text{HDO})}$$

$$K_4 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2) (\text{HDO})}{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D}) (\text{D}_2\text{O})}$$

und

$$K_5 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2}{(\text{C}_2\text{H}_4) (\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)}$$

angeben, die für den stabilen Endzustand der Reaktion den Gleichgewichtswerten entsprechen sollten.

Durch die unbekannte Wasserabgabe eines Oxyd-Kontaktes an das Austausch-System ist jedoch eine experimentelle Ermittlung dieser Gleichgewichtskonstanten (K_1 bis K_4) z. B. an Aluminiumoxyd nicht möglich.

So stehen für Aluminiumoxyd der quantenmechanisch berechneten Gleichgewichtskonstanten $K_1 = 1.42$ (Tabelle 19, Seite 73) die exper. Werte 0.36 (Versuch 1), 0.35 (Versuch 2) und 0.99 (Versuch 3) gegenüber. Nimmt man nun an, dass mit dem Aluminiumoxyd jeweils eine zusätzliche Menge austauschbares H_2O in das Austausch-System gelangt, und zwar jeweils $0.85 \cdot 10^{-3}$ mol, $1.06 \cdot 10^{-3}$ mol und $0.59 \cdot 10^{-3}$ mol, dann ergibt sich aus dem Experiment der quantenmech. Wert für K_1 . Nach einer Angabe von H. KLOOSTERZIEL (Lit. 22) verbleibt an einer bei $500^\circ C$ evakuierten Aluminiumoxyd-Probe ($260 \text{ m}^2/\text{g}$) etwa $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol austauschbares Wasser pro 1 g Substanz. Die Berechnung der Quotienten K_1 bis K_4 erfolgte unter der Annahme, dass jeweils das Wasser-Austauschgleichgewicht $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2 HDO$ mit $K_0 = 4$ (statistischer Faktor) eingestellt ist. Bei gegebenem D-Gehalt a (Mol. %-D) des Wassers (aus der Isotopenkonzentration der Äthylenkomponente ermittelt) errechnen sich die Wasserspezies (in Mol. %) nach

$$(D_2O) = \frac{a^2}{100}, \quad (HDO) = 2a - 2 D_2O, \quad (H_2O) = 100 - 2a + D_2O.$$

Versuch 1 (Vgl. Tabelle 5) (Abb. 6)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen C_2H_4 (100%) und schwerem Wasser D_2O (97.1proz.) an $\gamma-Al_2O_3$ bei $400^\circ C$

Bedingungen:

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.659 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.659 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.731 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{D_2O} = 0.710 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.021 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Äthylen}} = 1.10$$

Katalysator: 1.0 g $\gamma-Al_2O_3$ (Herstellung s. Seite 13), zur Abgabe von adsorb. Wasser bei $400^\circ C$ evakuiert. Da sich der experimentell ermittelte Quotient $K_1 = 0.36$ vom quantenmech. berechneten Wert $K_1 = 1.42$ (Tab. 19) unterscheidet, enthält die Probe dann wahrscheinlich noch $0.85 \cdot 10^{-3}$ mol austauschbares H_2O . In diesem Fall (Gesamt molzahl $n_{\text{Wasser}} = 1.58 \cdot 10^{-3}$ mol) erniedrigt sich der D-Gehalt des Wassers im Endzustand der Reaktion von 61.0 Mol% auf 28.0 Mol. %, der Quotient K_1 erhöht sich auf den berechneten Wert $K_1 = 1.42$.

Abb. 6

Katalysator: γ - Al_2O_3

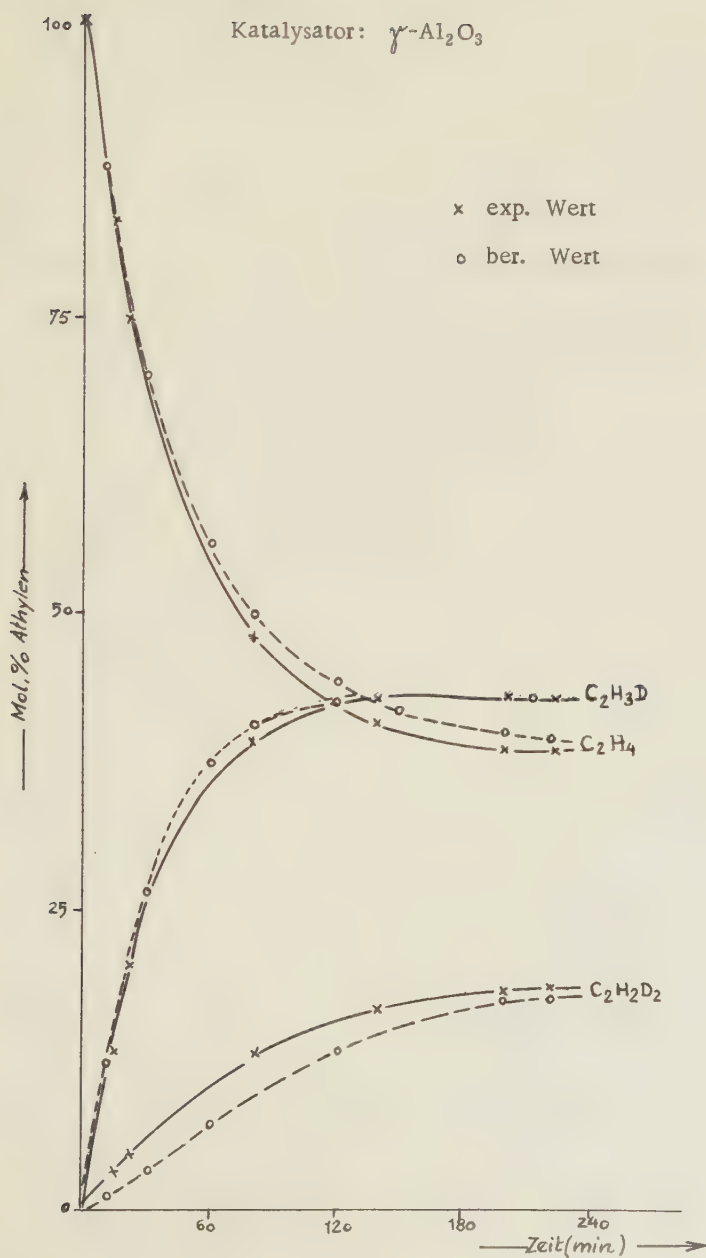


Tabelle 5 - Versuch 1

Zeit (min)	0	15	21	79	139	201	222
Mol. % -							
$C_2H_2D_2$	0.0	3.4	4.9	13.3	17.0	18.6	18.8
C_2H_3D	0.0	13.4	20.5	38.8	43.1	42.9	42.8
C_2H_4	100.0	83.1	74.6	47.9	39.9	38.5	38.3
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylen-Komponente:							
Deuterium	0.0	5.0	7.6	16.3	19.3	20.0	20.1
Protium	100.0	95.0	92.4	83.7	80.7	80.0	79.9
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:							
Deuterium	97.1	88.2	83.5	69.7	64.1	61.2	61.0
Protium	2.9	11.8	16.5	30.3	35.9	38.8	39.0
Mol. %-							
D_2O	94.4	77.5	69.8	48.5	41.0	37.5	37.2
HDO	5.4	21.4	27.4	42.4	46.2	47.4	47.6
H_2O	0.2	1.1	2.8	9.1	12.8	15.1	15.2
Quotienten:							
K_1	-	-	0.03	0.17	0.30	0.35	0.36
K_2	-	0.04	0.10	0.71	1.20	1.41	1.43
K_3	-	-	0.02	0.07	0.10	0.14	0.14
K_4	-	0.07	0.09	0.30	0.30	0.55	0.56
K_5	-	0.63	1.15	2.37	2.7	2.57	2.52

Versuch 2 (vgl. Tabelle 6) (Abb. 7)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen $C_2H_2D_2$ (als Gemisch) mit leichtem Wasser H_2O (100proz.) an $\gamma-Al_2O_3$ bei $400^\circ C$

Bedingungen:

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.694 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_2D_2} = 0.551 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_3D} = 0.078 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.065 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.721 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.721 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Äthylen}} = 1.04$$

Katalysator: 1.5g $\gamma-Al_2O_3$ (Herstellung s. S. 16), zur Abgabe von adsorb. Wasser bei $400^\circ C$ evakuiert. Da sich der experimentell ermittelte Quotient $K_1 = 0.35$ vom quantenmech. berechneten Wert $K_1 = 1.42$ (Tab. 12) unterscheidet, enthält die Probe dann wahrscheinlich noch $1.06 \cdot 10^{-3}$ mol austauschbares H_2O . In diesem Fall (Gesamt molzahl $n_{\text{Wasser}} = 1.78 \cdot 10^{-3}$ mol) erniedrigt sich der D-Gehalt des Wassers im Endzustand der Reaktion von 52.5 Mol. % auf 21.0 Mol. %, der Quotient K_1 erhöht sich auf den berechneten Wert $K_1 = 1.42$.

Abb. 7

Katalysator: γ - Al_2O_3

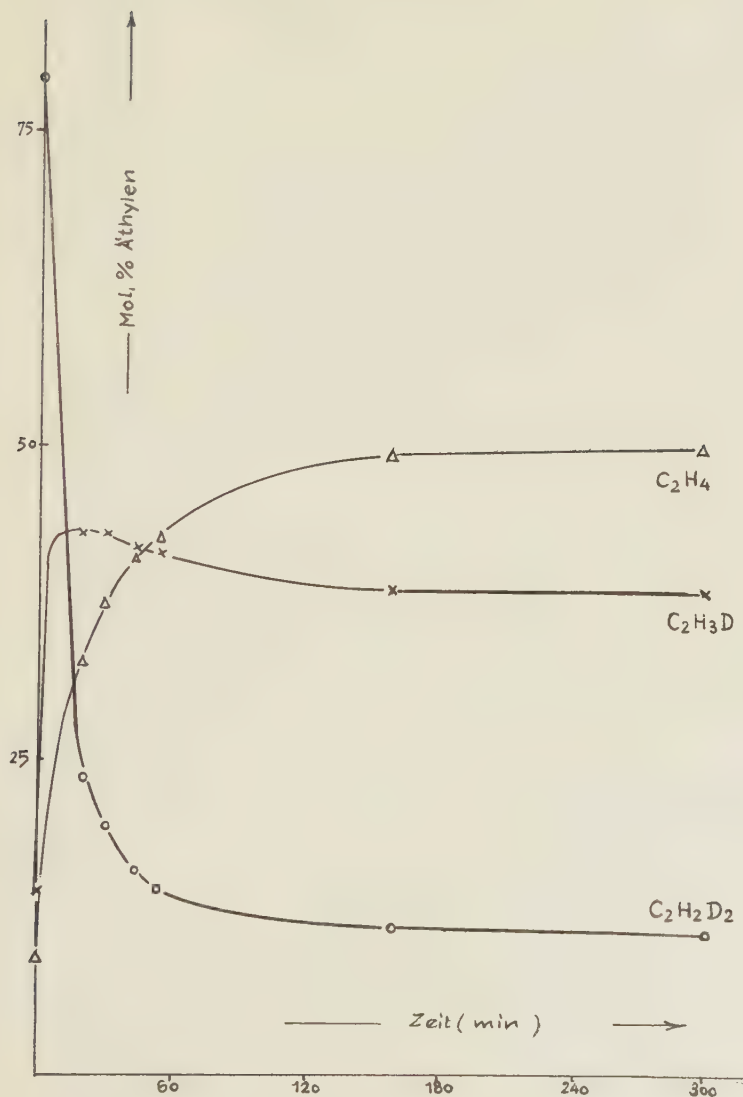


Tabelle 6 - Versuch 2

Zeit (min)	0	20	30	43	53	157	298
Mol. %-							
$C_2H_2D_2$	79.4	23.7	19.6	16.7	15.1	11.8	11.5
C_2H_3D	11.3	43.2	43.0	42.0	41.9	38.7	38.5
C_2H_4	9.3	33.1	37.5	41.3	43.1	49.6	50.0
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylenkomponente:							
Deuterium	42.5	22.6	20.5	18.8	18.0	15.5	15.3
Protium	57.5	77.4	79.5	81.2	82.0	84.5	84.7
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:							
Deuterium	0.0	38.4	42.3	45.6	47.2	51.9	52.5
Protium	100.0	61.6	57.7	54.4	52.8	48.1	47.5
Mol. %-							
D_2O	0.0	14.8	17.9	20.7	22.2	26.9	27.5
HDO	0.0	47.2	48.8	49.8	50.0	50.0	50.0
H_2O	100.0	38.0	33.3	29.5	27.8	23.1	22.5
Quotienten:							
K_1	-	1.05	0.78	0.60	0.54	0.36	0.35
K_2	-	4.20	3.13	2.45	2.19	1.44	1.40
K_3	-	0.44	0.31	0.23	0.20	0.14	0.14
K_4	-	1.76	1.24	0.96	0.81	0.56	0.55
K_5	1.7	2.38	2.52	2.51	2.70	2.57	2.56

Versuch 3 (vgl. Tabelle 7) (Abb. 8)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen $C_2H_2D_2$ (als Gemisch) mit leichtem Wasser H_2O (100proz.) an $\gamma-Al_2O_3$ bei $400^\circ C$

Bedingungen:

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.622 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_2D_2} = 0.500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_3D} = 0.084 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.038 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.999 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.999 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Äthylen}} = 1.60$$

Katalysator: 1.0 g $\gamma-Al_2O_3$ (Herstellung s. Seite 13), zur Abgabe von adsorb. Wasser bei $450^\circ C$ evakuiert. Da sich der experimentell ermittelte Quotient $K_1 = 0.99$ vom quantenmäch. berechneten Wert $K_1 = 1.42$ (Tab. 12) unterscheidet, enthält die Probe dann wahrscheinlich noch $0.39 \cdot 10^{-3}$ mol austauschbares H_2O . In diesem Fall (Gesamt molzahl $n_{\text{Wasser}} = 1.39 \cdot 10^{-3}$ mol) erniedrigt sich der D-Gehalt des Wassers im Endzustand der Reaktion von 32.0 Mol. % auf 25.0 Mol. %, der Quotient K_1 erhöht sich auf den berechneten Wert $K_1 = 1.42$.

Abb. 8

Katalysator: γ - Al_2O_3

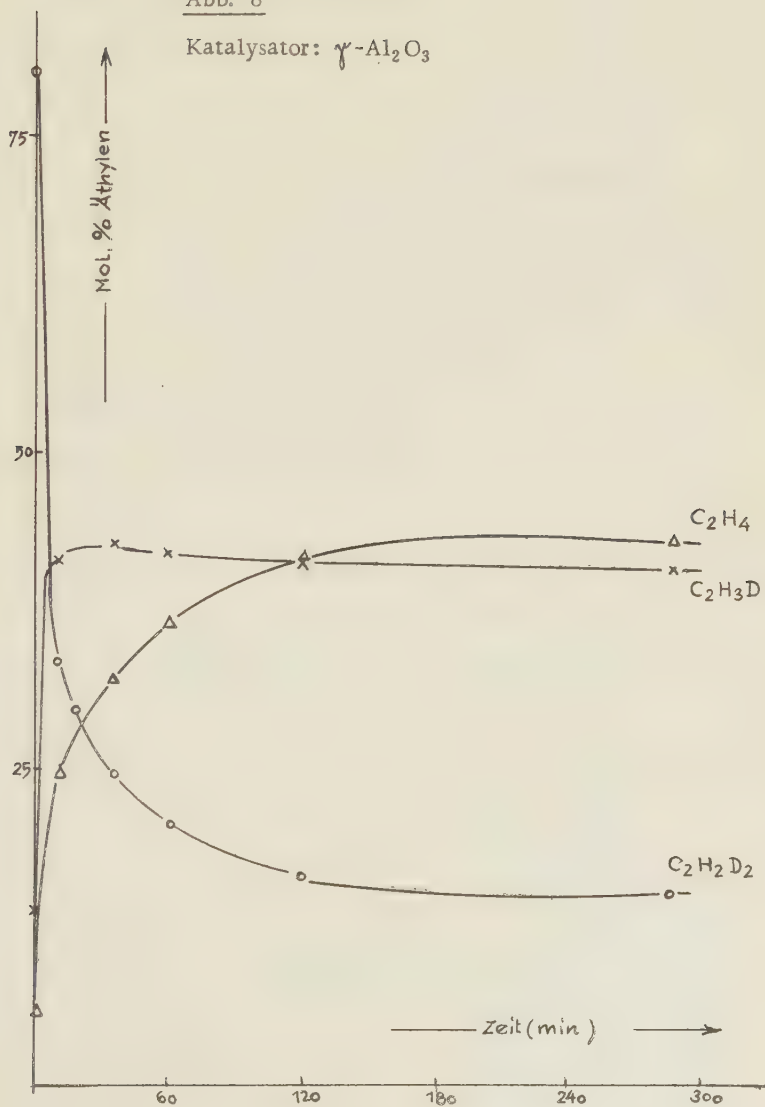


Tabelle 7 - Versuch 3

Zeit (min)	0	10	34	59	119	285
Mol. %-						
$C_2H_2D_2$	80.3	33.7	24.8	20.8	16.6	15.3
C_2H_3D	13.5	41.3	42.8	42.3	41.4	41.0
C_2H_4	6.2	25.0	32.4	36.9	41.9	43.7
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylenkomponente:						
Deuterium	43.6	27.1	23.1	20.9	18.6	17.8
Protium	56.4	72.9	76.9	79.1	81.4	82.2
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:						
Deuterium	0.0	20.4	25.5	28.2	31.3	32.0
Protium	100.0	79.6	74.5	71.8	68.9	68.0
Mol. %-						
D_2O	0.0	4.1	6.5	7.9	9.6	10.0
HDO	0.0	32.6	38.0	40.6	43.0	43.6
H_2O	100.0	63.3	55.5	51.5	47.4	46.2
Quotienten.						
K_1	-	3.3	1.9	1.4	1.09	0.99
K_2	-	13.1	7.7	5.9	4.35	3.96
K_3	-	1.6	0.8	0.6	0.44	0.39
K_4	-	6.5	3.4	2.5	1.76	1.58
K_5	-	2.0	2.28	2.34	2.48	2.51

Versuch 4 (vgl. Tabelle 8) (Abb. 9)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen partiell deuteriertem Äthylen $C_2H_2D_2$ (als Gemisch) mit leichtem Wasser H_2O (100proz.) an einem Crack-Katalysator $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (Regenerierter Katalysator, Kontr. Nr. B 926, 31. Oktober 56, Mobil Oil AG, Deutschland) bei $400^\circ C$.

Bedingungen:

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.610 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_2D_2} = 0.505 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_3D} = 0.074 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.031 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.721 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.721 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Äthylen}} = 1.18$$

Katalysator: 2.0 g $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (Herstellung s. Seite 16). Die in das Umlaufsystem einkondensierte Gesamt molzahl n_{Wasser} entspricht etwa 0.6 Gew. % der Katalysatormenge.

Abb. 9

Katalysator: $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -II

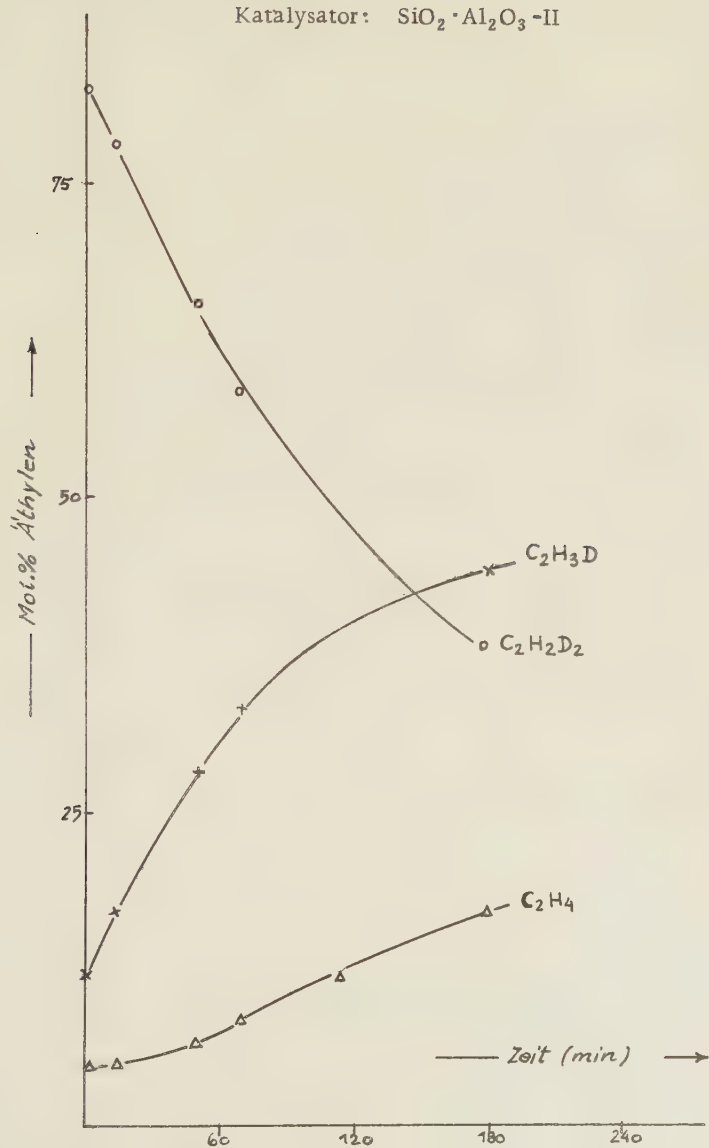


Tabelle 8 - Versuch 4

Zeit (min)	0	13	50	68	178
Mol. %-					
$C_2H_2D_2$	82.7	78.2	65.5	58.3	38.5
C_2H_3D	12.1	16.7	28.1	32.9	44.1
C_2H_4	5.2	5.0	6.5	8.7	17.3
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylen-Komponente:					
Deuterium	44.4	43.2	39.8	37.4	30.2
Protium	55.6	56.8	60.2	62.6	69.8
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:					
Deuterium	0.0	2.1	8.3	11.9	24.0
Protium	100.0	97.6	91.7	88.1	76.0
Mol. %-					
D_2O	0.0	0.04	0.69	1.42	5.75
HDO	0.0	4.12	15.3	21.0	36.5
H_2O	100.0	95.84	84.1	77.6	57.75
Quotienten:					
K_1	-	-	-	-	4.0
K_2	-	-	-	-	16.3
K_3	-	-	-	-	1.4
K_4	-	-	-	-	5.6
K_5	-	0.7	1.8	2.1	2.9

Versuch 5 (vgl. Tabelle 9) (Abb. 10)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen C_2H_4 (100%) und schwerem Wasser D_2O (97.1proz.) an Chromoxyd bei $400^\circ C$.

Bedingungen:

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.291 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.291 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.571 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{D_2O} = 0.554 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.017 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Äthylen}} = 0.51$$

Katalysator: 1.0 g Cr_2O_3 -I (Herstellung s. Seite 12). Die in das Umlaufsystem einkondensierte Gesamtmolzahl n_{Wasser} entspricht etwa 1.1 Gew. % der Katalysatormenge.

Abb. 10

Katalysator: Cr_2O_3



Tabelle 9 - Versuch 5

Zeit (min)	0	16	26	36	78	105	150	265
Mol. %-								
$C_2H_2D_2$	0.0	1.0	1.0	1.4	2.0	2.6	3.1	4.4
C_2H_3D	0.0	10.9	13.6	14.8	18.6	20.3	22.8	27.3
C_2H_4	100.0	88.1	85.3	83.6	79.4	77.1	74.2	68.2
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylen-Komponente:								
Deuterium	0.0	3.2	3.9	4.4	5.6	6.9	7.2	9.0
Protium	100.0	96.8	96.1	95.6	94.4	93.1	92.8	91.0
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:								
Deuterium	97.1	94.0	93.0	92.6	91.4	90.2	89.7	88.0
Protium	2.9	6.0	7.0	7.4	8.6	9.8	10.3	12.0
Mol. %-								
D_2O	94.4	-	-	-	-	-	-	77.5
HDO	5.4	-	-	-	-	-	-	21.0
H_2O	0.2	-	-	-	-	-	-	1.5
Quotienten:								
K_5	-	1.35	2.17	1.87	2.18	2.06	2.26	2.48
K_1	-	-	-	-	-	-	-	0.03

Versuch 6 (vgl. Tabelle 10) (Abb. 11)

Frotium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen C_2H_4 (100%) und schwerem Wasser D_2O (97.1proz.) an Zinkoxyd bei $400^\circ C$

Bedingungen:

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.629 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.629 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamt molzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.731 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{D_2O} = 0.710 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.021 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}} / n_{\text{Äthylen}} = 1.16$$

Katalysator: 1.0g ZnO (Herstellung s. Seite 13).

Die in das Umlaufsystem einkondensierte Gesamt molzahl n_{Wasser} entspricht etwa 1.3 Gew. % der Katalysatormenge.

Abb. 11

Katalysator: ZnO

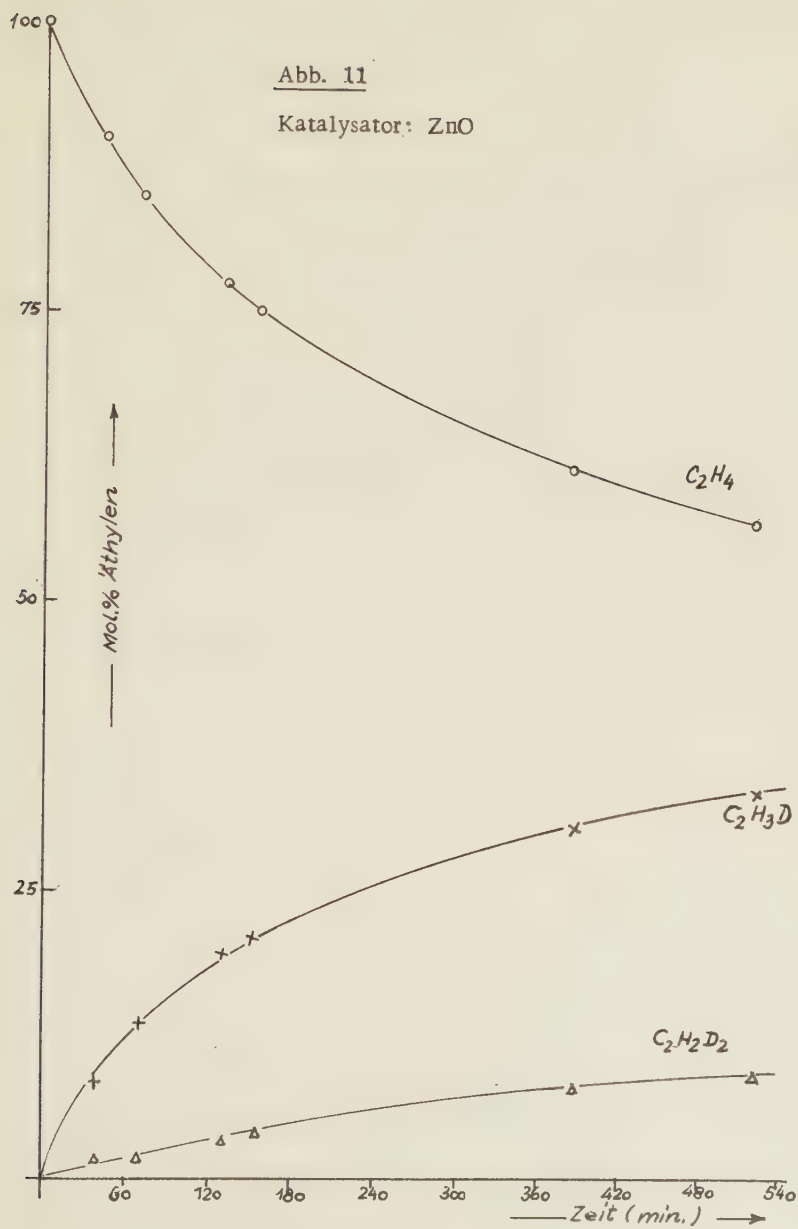


Tabelle 10 - Versuch 6

Zeit (min)	0	40	68	128	153	388	518
Mol. %o-							
$C_2H_2D_2$	0.0	1.5	1.8	3.2	3.8	7.8	8.8
C_2H_3D	0.0	8.5	13.2	19.4	20.8	30.6	34.0
C_2H_4	100.0	90.0	85.0	77.3	75.5	61.6	57.2
Mol. %o-D bzw. -H in der gesamten Äthylen-Komponente:							
Deuterium	0.0	2.8	4.1	6.5	7.1	11.5	12.9
Protium	100.0	97.2	95.9	93.5	92.9	88.5	87.1
Mol. %o-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:							
Deuterium	97.1	92.3	90.1	85.9	85.0	77.4	75.0
Protium	2.9	7.7	9.9	14.1	15.0	22.6	25.0
Mol. %o-							
D_2O	94.4	85.3	80.9	73.8	72.3	59.8	56.3
HDO	5.4	14.0	18.4	24.2	25.4	35.2	37.4
H_2O	0.2	0.7	0.7	2.0	2.3	5.0	6.3
Quotienten:							
K_1	-	-	-	-	-	-	0.1
K_2	-	-	-	-	-	-	0.4
K_3	-	-	-	-	-	-	0.04
K_4	-	-	-	-	-	-	0.08
K_5	-	0.5	1.1	1.5	1.5	1.9	2.3

Versuch 7 (vgl. Tabelle 11) (Abb. 12)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen C_2H_4 (100%) und schwerem Wasser D_2O (97.1proz.) an Zinkoxyd bei $400^\circ C$

Bedingungen:

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Äthylen}} = 0.500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 0.500 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.410 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{D_2O} = 0.398 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.012 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}} / n_{\text{Äthylen}} = 0.82$$

Katalysator: 1.5 g ZnO (Herstellung s. Seite 13).

Die in das Umlaufsystem einkondensierte Gesamtmolzahl

n_{Wasser} entspricht etwa 0.5 Gew. % des Katalysators.

Abb. 12

Katalysator ZnO

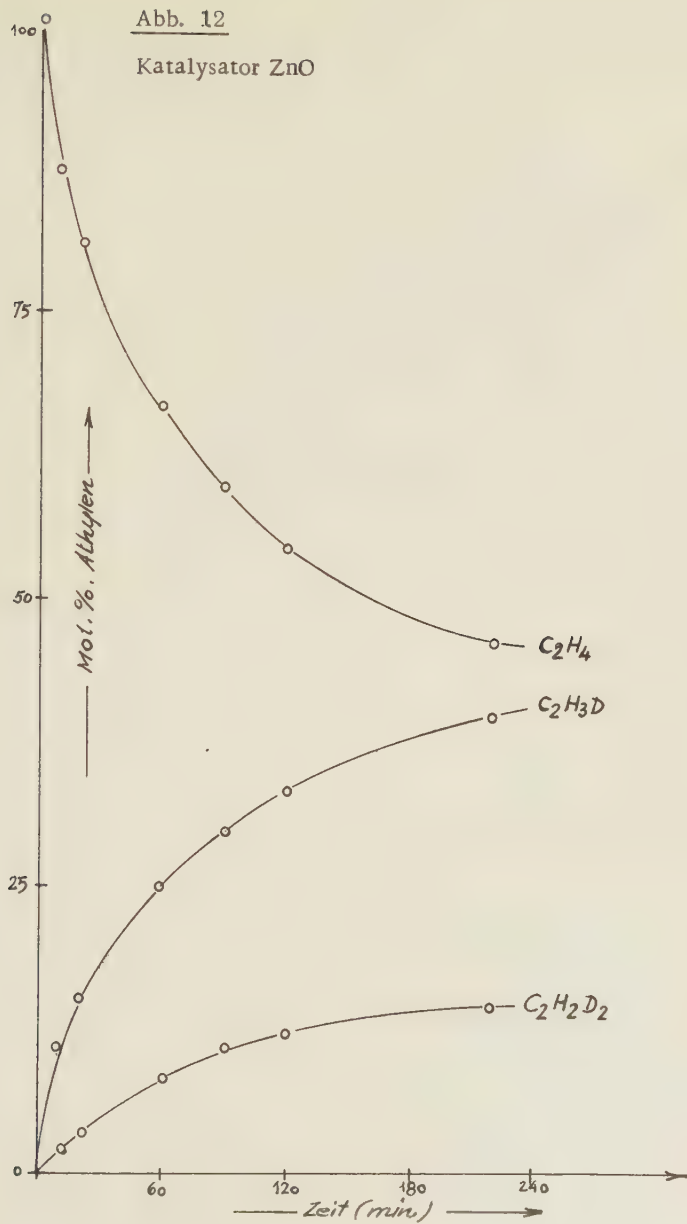


Tabelle 11 - Versuch 7

Zeit (min)	0	10	20	60	90	120	220
Mol. %-							
$C_2H_2D_2$	0	1.8	3.6	8.2	10.7	12.5	14.6
C_2H_3D	0	10.8	15.4	25.0	29.7	33.2	39.6
C_2H_4	100	87.4	81.0	76.8	60.6	54.3	45.8
Mol. %-D bzw. -H in der gesamten Äthylen-Komponente:							
Deuterium	0	3.7	5.5	10.5	13.0	14.5	17.2
Protium	100	96.3	94.5	89.5	87.0	84.5	82.8
Mol. %-D bzw. -H in der Wasser-Komponente:							
Deuterium	97.1	-	-	-	65.0	61.8	55.0
Protium	2.9	-	-	-	35.0	38.2	45.0
Mol. %-							
D_2O	94.4	-	-	-	42.2	38.2	30.3
HDO	5.4	-	-	-	45.6	47.2	49.4
H_2O	0.2	-	-	-	12.2	14.6	20.3
Quotienten:							
K_5	-	0.74	0.83	0.99	1.35	1.62	2.35
K_1	-	-	-	-	0.13	0.19	0.36

Versuch 8 (vgl. Tabelle 12) (Abb. 13)

Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen C_2H_4 (100%) und schwerem Wasser D_2O (97.1proz.) an Magnesiumoxyd bei $400^\circ C$.

Bedingungen:

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Äthylen}} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{C_2H_4} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Gesamtmolzahl } n_{\text{Wasser}} = 0.342 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{D_2O} = 0.332 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahl } n_{H_2O} = 0.010 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Molzahlenverhältnis } n_{\text{Wasser}} / n_{\text{Äthylen}} = 0.27$$

Katalysator: 1g MgO (Herstellung s. Seite 14).

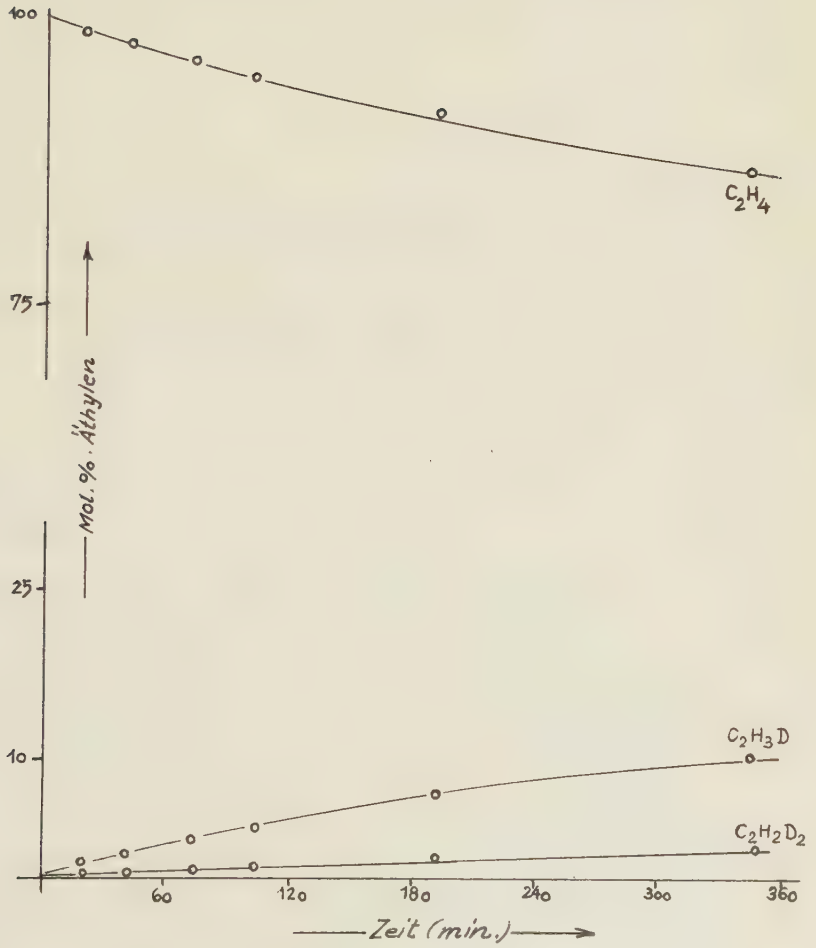
Die in das Umlaufsystem einkondensierte Gesamtmolzahl n_{Wasser} entspricht etwa 0.6 Gew. % der Katalysatormenge.

Tabelle 12 - Versuch 8

Zeit (min)	0	20	40	72	102	192	345
Mol. %-							
$C_2H_2D_2$	0.0	0.2	0.4	1.0	1.1	1.8	2.7
C_2H_3D	0.0	1.2	1.8	3.2	4.2	7.5	10.7
C_2H_4	100.0	98.6	97.8	95.8	94.7	91.6	86.6
Mol. %-D in der gesamten Äthylen-Komponente:							
Deuterium	0.0	0.4	0.7	1.3	1.6	2.8	4.0

Abb. 13

Katalysator: MgO



Versuch 9

Bedingungen:

Katalysator: 1 g Cr_2O_3 -I; Temperatur: 300°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 1.215 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 0.373 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 0.30$

Ergebnis: Nach 220 min Austauschzeit konnte noch kein Austausch festgestellt werden.

Versuch 10

Bedingungen:

Katalysator: 1 g Cr_2O_3 -I; Temperatur: 300°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.368 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 0.290 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 0.80$

Ergebnis: Nach 230 min Austauschzeit konnte noch kein Austausch festgestellt werden.

Versuch 11

Bedingungen:

Katalysator: 1 g $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -I; Temperatur: 400°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.857 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 1.710 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 1.97$

Ergebnis: Nach 230 min Austauschzeit konnte noch kein Austausch festgestellt werden.

Versuch 12

Bedingungen:

Katalysator: 1 g SiO_2 ; Temperatur: 400°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.652 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 0.404 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 0.62$

Ergebnis: Nach 370 min Austauschzeit konnte noch kein Austausch festgestellt werden.

Versuch 13

Bedingungen:

Katalysator: 1 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Temperatur: 200°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.653 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 0.721 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 1.10$

Ergebnis: Nach 220 min Austauschzeit konnte noch kein Austausch festgestellt werden.

Versuch 14

Bedingungen:

Katalysator: 1 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; Temperatur: 300°C

$\text{C}_2\text{H}_4 = 0.633 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $\text{D}_2\text{O} = 0.571 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\text{D}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4 = 0.90$

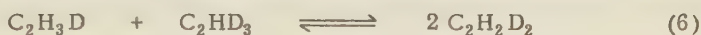
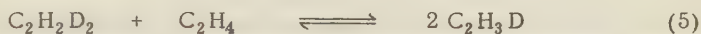
Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse:

Zeit (min)	21	70	100	130	162	355
Mol. %-						
$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	0.25	1.09	0.97	1.21	1.17	2.22
$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	1.76	2.61	3.39	4.18	5.25	10.57
C_2H_4	97.99	96.30	95.65	94.61	93.57	87.21

IV. Der gegenseitige Austausch der Äthylene ohne Änderung der Isotopenkonzentration der Äthylen-Komponente.

Neben dem H/D-Austausch zwischen Äthylen und Wasser ist auch ein gegenseitiger Austausch der Äthylenspezies am Kontakt durchaus denkbar. Solche Äquilibrierungs-Reaktionen verlaufen ohne Änderung der Isotopenkonzentration der Gesamt-Komponente Äthylen.

Die möglichen drei Bruttogleichungen der Äthylen-Austauschreaktion



unterscheiden sich in ihren Gleichgewichtskonstanten nur geringfügig, wie die quantenmechanische Rechnung zeigt. Nach B. FLANAGAN u. B. S. RABINOVITCH (Lit. 24) gelten für 200°C die folgenden Werte ⁺⁾

$$K_5 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_3\text{D})^2}{(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)} = 2.47$$

$$K_3 = \frac{(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)^2}{(\text{C}_2\text{HD}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{D})} = 2.25$$

$$K_7 = \frac{(\text{C}_2\text{HD}_3)^2}{(\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2)(\text{C}_2\text{D}_4)} = 2.65$$

Experimentell wurden diese Austauschreaktionen an Ni-Kontakten nachgewiesen (Lit. 24). An einem frischen Ni-Film also in Abwesenheit von adsorb. Wasserstoff, erfolgt hier bei 23°C innerhalb einer Stunde eine vollständige Äquilibration von trans-C₂H₂D₂, mit geringerer Geschwindigkeit sogar bei -78°C.

Das Verhalten eines oxydischen Kontaktes gegenüber der Äquilibration eines Äthylengemisches wurde erstmals von uns spez. an γ-Al₂O₃ geprüft. Zunächst wurde nach dem dynamischen Prinzip etwas partiell deut. Äthylalkohol kurzfristig bei 400°C über eine γ-Al₂O₃-Probe geleitet und das entstandene Äthylengemisch auf seine Zusammensetzung hin analysiert:

⁺⁾ Die Gleichgew. -Konstante bezieht sich wahrscheinlich immer auf trans-C₂H₂D₂.

C_2H_4	= 11.3 Mol. %	C_2HD_3	= 0.4 Mol. %
C_2H_3D	= 17.9	C_2D_4	= 0.0
$C_2H_2D_2$	= 70.3		

Dieser Äthylen-Zusammensetzung entspricht eine Deuterium-Konzentration von 39.9 Mol. %. Gegenüber einer austauschfreien Probe mit einem D-Gehalt von 44.3 Mol. % (s. Seite 19) sind dem Äthylen bereits rd. 4.5 Mol. % Deuterium durch Austausch mit Wasser entzogen worden.

Dehydratisiert man an dieser Kontaktprobe weiter, so kann man ein Äthylen-gemisch erhalten, das mit 36.2 Mol. % Deuterium eine Zusammensetzung von

C_2H_4	= 16.0 Mol. %	C_2HD_3	= 0.6 Mol. %
C_2H_3D	= 23.4	C_2D_4	= 0.0
$C_2H_2D_2$	= 60.0		

aufweist. Der H/D-Austausch ist also um weitere 3.7 Mol. %-D vonstatten ge-gangen, wobei sich der Quotient K_5 von 0.4 auf 0.6 erhöht hat.

Ein solches Äthylengemisch wurde nun nach erfolgter Separation von Wasser aus der Zersetzungsapparatur in das Umlauf-System übergeführt und dort im Kreislauf bei $400^\circ C$ über $\gamma-Al_2O_3$ gepumpt, welches bei $600^\circ C$ mehrerer Stun-den im Vakuum entgast worden war. (Das Aluminiumoxyd der Zersetzungs-apparatur wurde dagegen nur bei etwa $450^\circ C$ entwässert.)

Die Probeentnahme nach 10 min Umlaufzeit (Probe 1) bzw. nach 40 min (Probe 2) enthält jetzt sämtliche Äthylen-Spezies

	Probe 1 (10 min)	Probe 2 (40 min)
Mol. %		
C_2H_4	17.0	17.2
C_2H_3D	38.1	38.2
$C_2H_2D_2$	31.3	31.7
C_2HD_3	11.4	11.5
C_2D_4	2.2	1.5
Mol. %-D	35.8	35.6
Quotienten (für $400^\circ C$)		
K_5	2.72	2.69
K_6	2.26	2.27
K_7	1.90	2.79

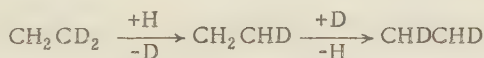
Bei einem nur geringfügigen H/D-Austausch des Äthylens mit Wasser (des Katalysators) hat sich also das Äthylengemisch stark äquilibriert. Da die Zusammensetzungen beider Proben nur unwesentlich voneinander abweichen, kann man die aus Probe 2 bestimmten Quotienten bereits als experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstanten K_5 , K_6 und K_7 der Äthylen-Austauschreaktion 5, 6 und 7 betrachten.

Eine quantenmech. Berechnung der Konstanten K_5 erfolgte Seite 73 im Zusammenhang mit anderen Gleichgewichtsberechnungen.

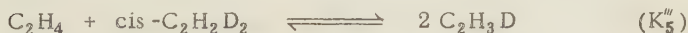
V. Die Umwandlung des asymmetrischen Dideuteroäthylens in die symmetrischen cis-trans-Formen.

Bekanntlich kann ein zweifach substituiertes Äthylen in einer asymmetrischen und in zwei symmetrischen Formen auftreten.

Bei der Dehydratation des partiell deuter. Alkohols $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ muss sich aufgrund dessen Konstitution primär das asymmetrische Äthylen CH_2CD_2 bilden. Im Verlauf der H/D-Austauschreaktion besteht dann die Möglichkeit zur Umwandlung in die symmetrischen Formen, etwa



Zu einer Aussage über eine derartige Umwandlung kommt man z. B. durch die vergleichende Betrachtung des Quotienten K_5 im Endzustand der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ mit den berechneten Gleichgewichtskonstanten (s. Seite 73) für die einzelnen Reaktionen:



So stehen den Konstanten

$$K'_5 = 2.18, \quad K''_5 = 3.40, \quad K'''_5 = 2.74$$

die exper. Quotienten K_5 für den gemessenen Endzustand der Austauschversuche an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenüber; z. B.

$$K_5 = 2.69 \text{ (Vers. S. 50)}$$

$$2.70 \text{ (Vers. 2, S. 23)}$$

$$3.0 \text{ (Vers. 3, S. 24)}$$

Der Gleichgewichtswert 2.17 für die ausschliessliche Beteiligung der asymmetrischen Form des Äthylens $C_2H_2D_2$ tritt also nicht auf, woraus auf eine stattgefundenen Umwandlung in die symmetrische Form geschlossen wird.

Raman-spektroskopisch prüften G. JORIS, H. S. TAYLOR u. J. C. JUNGERS (Lit. 25) die Zusammensetzung eines Dideuteroäthylens, welches durch katalytischen Austausch zwischen C_2H_4 und schwerem Wasser an einem aktiven Ni-Kontakt nach mehreren Tagen bei $150^\circ C$ erhalten wurde. Sie finden in der Hauptsache symmetrisches cis- und trans-CHDCHD und nur geringe Beträge an asymmetr. CH_2CD_2 (und an CH_2CHD sowie $CHDCD_2$).

E. Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

I. Die Wasserabspaltung aus Äthylalkohol CH_3CH_2OH .

1. Die molekularen Reaktionsmechanismen.

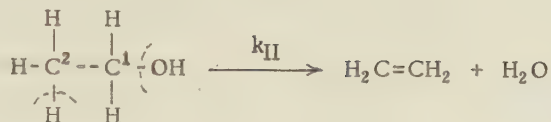
Äthylalkohol $H_3C^2H_2C^1OH$ kann in der Dehydratationsreaktion grundsätzlich nach zwei Möglichkeiten Wasser intramolekular abspalten:

1. durch Lösen der OH-Gruppe und eines H-Atoms vom gemeinsamen Kohlenstoff-Atom C^1
2. durch Lösen der OH-Gruppe und eines H-Atoms vom anderen Kohlenstoff-Atom C^2 , so dass sich die beiden molekularen Reaktionsmechanismen

Mechanismus I

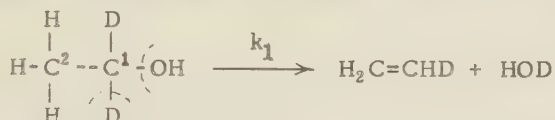


und Mechanismus II

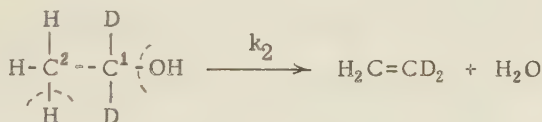


ergeben.

Erst durch eine doppelte Isotopen-Substitution am Kohlenstoff-Atom C¹ werden die beiden Spaltungs-Formen experimentell nachweisbar: für den partiell deuterierten Äthylalkohol CH₃CD₂OH der Mechanismus 1



und Mechanismus 2



durch Isotopenanalyse des Reaktionsproduktes Äthylen. Die ermittelten Volum-Prozente an Mono-Deuteroäthylen C₂H₃D und an Di-Deuteroäthylen C₂H₂D₂ ergeben direkt die prozentuale Beteiligung der beiden Mechanismen an der Dehydratations-Reaktion von CH₃CD₂OH.

Bei der Übertragung von k₂ : k₁ der markierten Verbindung (CH₃CD₂OH) auf die nicht-markierte Verbindung (CH₃CH₂OH) ist die grundsätzlich geringere Reaktivität einer C-D- gegenüber einer C-H-Bindung zu berücksichtigen, d. h. der intramolekulare D-Isotopen-Effekt α = k₁ : k₂.

Die C-D-Bindung besitzt bei gleicher Potentialkurve die kleinere Nullpunktsenergie E₀ (C-D), so dass die Differenz der Nullpunktsenergien ΔE₀ = E₀ (C-H) - E₀ (C-D) ~ 1.15 kcal wesentlich die höhere Aktivierungs-Enthalpie für die D-Verbindung bedingt. Dabei wird die Differenz der Nullpunktsenergien des aktivierten Komplexes (Bindungen im „transition-state“ haben definierte E₀) einen kompensierenden Einfluss auf die Aktivierungs-Enthalpie ausüben. Der minimale Isotopeneffekt k₁ : k₂ ist gegeben, wenn die Terme der freien Energie

der Reaktanten und des aktiv. Komplexes identisch werden, und ist gleich dem Massenfaktor $\sqrt{2}$. Die Überkompensationen sind Ausnahmen und führen zum inversen Isotopeneffekt ($k_1 > k_I$).

Aus der „transition-state“-Theorie (Lit. 26) hat, unter vereinfachenden Annahmen, J. BIGELEISEN (Lit. 27) einen Ausdruck zur Berechnung des maximalen Isotopen-Effektes hergeleitet:

$$\alpha = \frac{k_I}{k_1} = \left(\frac{m_D}{m_H} \right)^{1/2} \cdot \frac{h\nu_D}{h\nu_H} \cdot \exp[(h\nu_H - h\nu_D) / 2 kT] \cdot \frac{1 - \exp(-h\nu_H/kT)}{1 - \exp(-h\nu_D/kT)}$$

der bei Kenntnis der Schwingungsfrequenz (Valenzschwingung) ν der reagierenden C-H- und C-D-Bindung, $k_I:k_1$ in Abhängigkeit von der abs. Temperatur T zu berechnen gestattet.

Mit Hilfe der Wellenzahlen für Paraffine, $\nu_{C-H}^* = 2900 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{C-D}^* = 2250 \text{ cm}^{-1}$ (Lit. 28) wurden die in Tabelle 4, Seite 20 angegebenen α -Werte berechnet. Da die experimentell ermittelten Isotopeneffekte wesentlich (10 bis 20%) von den errechneten abweichen (Lit. 29 u. 30), können diese nur als Näherungswerte benützt werden.

Da nun $k_2 \cong k_{II}$, folgt für das Spaltungsverhältnis des normalen Äthylalkohols $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

$$\frac{k_{II}}{k_I} < \frac{k_2}{k_1}; \quad \frac{k_2}{k_I} = \frac{k_2}{k_1 \cdot \alpha}$$

(s. Tabelle 4, Seite 20).

Damit ergibt sich die prozentuale Beteiligung der beiden molekularen Mechanismen I und II für die Dehydratation des Äthylalkohols $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ an den verschiedenen Katalysatoren, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 13

Probe	Katalysator	Mechanismus II %	Mechanismus I %
2	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	82.5	17.5
3	CaSO_4	74.5	25.5
4'	CaF_2	77.5	22.5
5	AlPO_4	77.0	23.0
6	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	65.5	34.5
7	p-AlSb	71.0	29.0
8	p-AlSb(Zn)	71.0	29.0
9	n-AlSb(Se)	75.0	25.0
10	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	75.4	24.6
11	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	73.4	26.6
12	ZnO	79.0	21.0
13	ZnO	80.0	20.0
14	SiO_2	78.5	21.5
16	Cr_2O_3 -II	76.0	24.0
17	ThO_2	80.0	20.0
18	TiO_2	74.0	26.0
19	bl. W_2O_5	79.5	20.5
20	Al_2O_3 - SiO_2	74.0	26.0
21	Al_2O_3 - Cr_2O_3	76.5	23.5
22	Al_2O_3 - WO_3	74.0	26.0
23	SiO_2 - Al_2O_3 -I	80.0	20.0

Prozentuale Beteiligung der molekularen Mechanismen I und II
an der Dehydratation von Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ an Festkörpern.

Die kontaktkatalytische Wasserabspaltung vollzieht sich somit unabhängig vom Katalysator-Typ überwiegend nach dem molekularen Mechanismus II, also an beiden C-Atomen der Alkoholmolekel.

Dabei besitzt das Verhältnis der prozentualen Beteiligung der beiden Mechanismen, $k_{II}:k_I$, keinen konstanten Wert; es variiert mit dem betreffenden Kontakt.

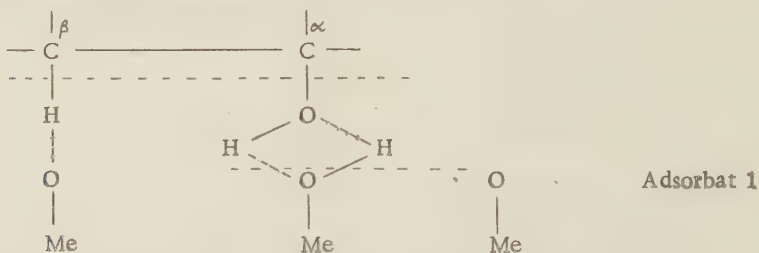
So zeigt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ mit 82.5% eine obere, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit 65.5% eine untere Grenze für die Beteiligung des begünstigten Mechanismus II (Durchschnittswert für 22 Proben = 76%). Wahrscheinlich werden diese Grenzen infolge des geringeren experimentellen D-Isotopeneffektes α zwischen

82.5% ($\alpha = 2.2$) und 88.0% ($\alpha = 1.8$) bzw. zwischen
65.5% ($\alpha = 2.29$) und 70.0% ($\alpha = 1.8$) liegen.

2. Die katalytische Wasserabspaltung an Festkörpern.

Ein spezifisch struktureller Einfluss der Katalysatoroberfläche auf eine chemische Reaktion kann sich in der Beteiligung von Oberflächenverbindungen des Kontaktes als Partner des aktivierten Übergangskomplexes geltend machen, wie insbesondere Untersuchungen von Isotopen-Austauschreaktionen (Austauschmechanismus von Reaktionsgas und Katalysatoratomen) und der katalytischen Aktivität in Abhängigkeit von Vorbehandlung bzw. Vorbelegung der Kontaktflächen aufzeigen.

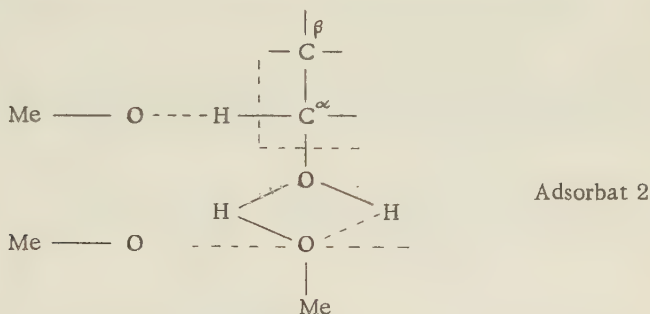
So erkannten A. EUCKEN (Lit. 31) und E. WICKE (Lit. 32) die Notwendigkeit oberflächlicher Hydroxylgruppen des Kontaktes für die Katalyse der Alkoholdehydratation an Oxyden. Eine derart strukturierte Oberfläche ermöglicht die Ausbildung des aktivierten Übergangskomplexes unter Wahrung des Prinzips der geringsten Strukturänderungen:



Durch Wasserstoff-Brückenbindung zwischen der OH-Gruppe des Substrates und derjenigen der Kontakt-Oberfläche sowie zwischen einem H-Atom des β -C-Atoms

und einem Oxydsauerstoff sind im Adsorbat 1 Wassermolekel und Äthylen-gruppierung vorgebildet. Nach der Reaktion (Dissoziation und Desorption) unterscheidet sich also die Struktur der katalysierenden Oberfläche vom Anfangszustand nur durch den Platzwechsel einer Hydroxylgruppe.

Im Adsorbat 1 erfolgt die Wasserabspaltung ersichtlich an beiden C-Atomen der Molekel. Sie wird sich aber nur an einem C-Atom vollziehen, wenn ein H-Atom des α -C-Atoms die Wechselbeziehung zu dem Oxydsauerstoff aufnehmen kann:



Forderungen, die sich aus diesem sog. Wasserstoff-Austausch-Mechanismus ergeben, wie das Auftreten einer Inkubationsperiode für den Alkoholzerfall nach Beseitigung der oberflächlichen OH-Gruppen, die Fähigkeit zur Wasserstoffübertragung über grössere Kohlenstoff-Abstände und ein H/D-Austausch des Reaktionswassers mit OD-Gruppen des Kontaktes sind im einzelnen von A. EUCKEN u. E. WICKE (Lit. 31) an Aluminiumoxyd bestätigt worden.

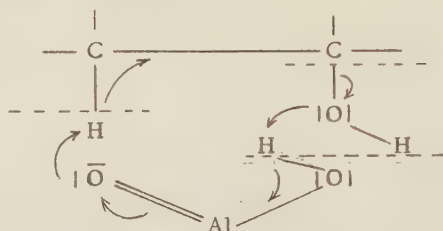
Auch bei unseren Dehydratationsversuchen an Chromoxyd konnte festgestellt werden, dass ein Präparat (Cr_2O_3 -II), bei 400°C entwässert, ohne Inkubationsperiode und mit einer ausserordentlichen Aktivität dehydratisierend wirkte, während sich aber ein bis 950°C geglühtes Präparat (Cr_2O_3 -I) auch nach einer Einwirkungszeit von über 70 min als unwirksam erwies.

Ein besonderes Verhalten zeigte das SiO_2 -Präparat. Eine gewisse Dehydrations-Aktivität war erst festzustellen, nachdem die SiO_2 -Probe mehrere Stunden dem Kreislauf von Wasserdampf bei 300°C ausgesetzt worden war.

Dass Wasserstoff in Form oberflächlicher Hydroxyl-Gruppen Bestandteil oxydischer Oberflächen ist, konnte von O. GLEMSER und Mitarbeitern (Lit. 33) durch IR-Messungen (Absorption der OH-Valenzschwingung) nachgewiesen werden. Die Besetzungsdichte einer Aluminiumoxydoberfläche mit Hydroxylgruppen kann im Prinzip durch Isotopenaustausch ermittelt werden. E. WICKE (Lit. 34) gibt für eine bei 300°C normalisierte und anschliessend entgaste Bauxit-Oberfläche eine Besetzungsdichte von etwa 0.5 an.

Zur Deutung der heterogenen Dehydratisierung übertragen G. -M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS (Lit. 35) neuere Anschauungen über die homogene Säure-Base-Katalyse auf den Festkörper und kommen somit im Prinzip zum Wasserstoff-Austausch-Mechanismus (s. auch Seite 36).

Eine Erweiterung des EUCKEN-WICKE-Mechanismus durch Berücksichtigung der Elektronenverschiebung im aktivierten Übergangskomplex geschah durch H. NOLLER u. K. OSTERMEIER (Lit. 36). Der oxydischen Kontaktoberfläche wie der Substratmolekel werden Donator- und Akzeptoreigenschaften zugeschrieben, die im Adsorptionskomplex jeweils gegensätzlich aneinandergesetzt sind: als Akzeptorstelle die weniger negative OH-Gruppe des Kontaktes mit der OH-Gruppe der Molekel, der stärker negative Oxydsauerstoff als Donatorstelle mit einem H-Atom des Substrates.

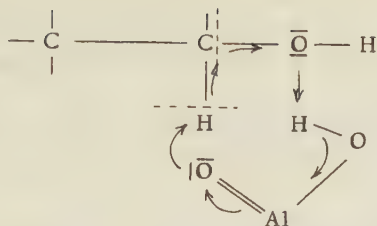


Im Sinne eines push-pull-Prozesses kann so paarweise eine Elektronenverschiebung (s. Pfeile) erfolgen, die im Substrat zu einer Anhäufung von Ladung auf der C-C-Bindung und zu einer Verminderung der Elektronendichte auf der C-H und C-O-Bindung führt. Jene Bindungs-Verstärkung und diese Bindungs-Lockerungen bedingen den Unterschied in den Aktivierungsenergien von unkatalysierter und katalysierter Reaktion.

Auch der sog. unitarischen Theorie der Kohlenwasserstoff-Katalyse von J. TURKEVICH u. R. K. SMITH (Lit. 37) liegt die Vorstellung von Akzeptor- und Donator-Zentren im Katalysator zugrunde. Sie wurde erfolgreich angewandt zur Erklärung der Doppelbindungs-Verschiebung und des H/D-Austausches während der Olefin-Hydrierung.

J. G. M. BREMNER (Lit. 38) betrachtet den Katalysator ebenfalls als aus Akzeptoren und Donatoren aufgebaut, deren Wirkung aber auf das Substratmolekül immer zu dessen Ionisierung (Ladungs-Trennung und Lokalisierung) führen soll.

Der oben diskutierte push-pull-Prozess kann in diesem Sinn bei der Abspaltung des Wassermoleküls von nur einem C-Atom nicht voll wirksam werden; er beschränkt sich hier auf die Bindungs-Lockerung, so dass es zur Ausbildung der C=C-Doppelbindung einer zusätzlichen Aktivierung in Form von Kernschwingungen eines Methyl-H-Atoms bedarf:



Diese mögliche Molekülkonstellation an der Kontaktfläche erscheint schon auf Grund einer solchen Betrachtung für die Wasserabspaltung als benachteiligt.

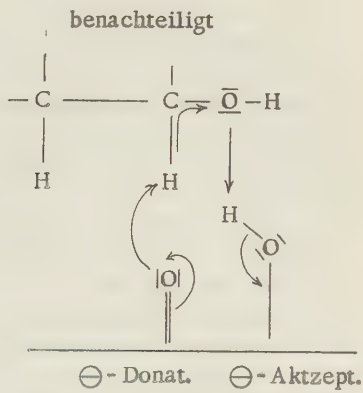
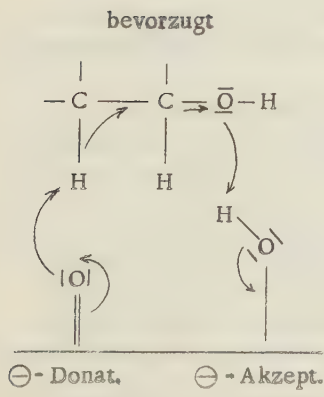
Dass sich die Eliminierung tatsächlich bevorzugt an beiden C-Atomen des Alkoholmoleküls vollzieht, wird denn auch durch unsere Versuche ausgewiesen.

3. Die Selektivität der Alkoholspaltung.

Um mit Hilfe der experimentell ermittelten molekularen Reaktionsmechanismen eine Aussage über die Ursache der Selektivität bei der Alkoholspaltung machen zu können, stellen wir die beiden Molekülkonstellationen der Dehydratation denen der Dehydrierung gegenüber:

Molekülkonstellationen am Kontakt

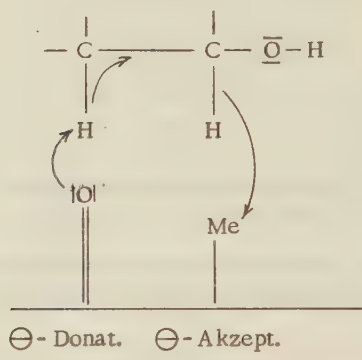
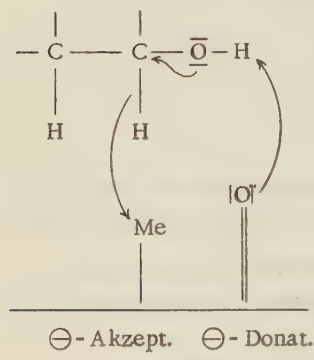
Dehydratation



Dehydrierung

bevorzugt

benachteiligt



Dieser Zusammenstellung ist zu entnehmen, dass den bevorzugten molekularen Mechanismen der Dehydratation und Dehydrierung unterschiedliche Molekülkonstellationen am Kontakt zukommen. Gemeinsam aber ist diesen unterschiedlichen Adsorptionszuständen eine weitestgehende Vorbildung der Reaktionsprodukte. Dementsprechend wird sich die Selektivität verstärkt im Häufigkeitsfaktor beider Reaktionen bemerkbar machen, eine Aussage, die G. -M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS (Lit. 35) experimentell bereits bestätigt haben.

Es ist also nicht die chemische Natur eines Katalysators, die eine unterschiedliche Selektivität hervorbringt, sondern die unterschiedliche Zusammensetzung (Struktur) seiner Oberfläche.

An einem Oxyd-Kontakt bilden Oxydsauerstoff und Hydroxylgruppe das Donator-Akzeptor-Paar für die Dehydratation, der Oxydsauerstoff und das Metallatom das entsprechende Paar für die Dehydrierung.

So sehen ja auch A. EUCKEN (Lit. 31) und E. WICKE (Lit. 32) im bevorzugten Auftreten von Kationen oder Anionen in der Katalysatoroberfläche eine Ursache für die Selektivität der Alkoholspaltung (s. auch A. EUCKEN u. K. HEUER, Lit. 31).

Zu einer weiteren Aussage über die Selektivität der Alkohol- und Ameisensäure-Spaltung kommen G. -M. SCHWAB und E. SCHWAB-AGALLIDIS (Lit. 35). Sie stellen fest, dass hochdisperse Katalysatoren eine grössere Selektivität für die Wasserabspaltung, Kontakte mit dichterem Gefüge eine grössere Selektivität für die Wasserstoffabspaltung aufweisen.

Der Zusammenhang zwischen der Kristallgrösse und der Selektivität wird besonders deutlich bei einer Sinterung der Katalysatoren durch Temperaturbehandlung: die Dehydrierung wird dadurch kaum, die Dehydratation dagegen stark vermindert.

Man kann sich also vorstellen, dass die Dehydratation in Spalten molekularer Dimensionen erfolgt, die Dehydrierung aber an den ebenen Oberflächen der Kristallite.

Es ist dann im Sinne dieser Vorstellung, dass die Wasserabspaltung bevorzugt von beiden Enden der Alkoholmolekel her erfolgt, und unsere exper. Ergebnisse der Dehydratation des part. deuter. Äthylalkohols stehen in Übereinstimmung damit.

Bei seinen Untersuchungen über die Dispersität im Zusammenhang mit der katalytischen Selektivität findet H. MANHARD (Lit. 14) an ZnO-Proben eine deutliche Abhängigkeit der Selektivität von der Porosität der Proben. Massgebend ist nicht die Gesamtporosität, vielmehr die Art der Kristallflächen (günstige Donator-Akzeptor-Paare), die durch die Poren zugänglich werden.

Auch der Befund von G. FEACHEM u. H. T. S. SWALLOW (Lit. 39), wonach die katalytische Aktivität der Alkoholdehydratisierung an γ -Al₂O₃ am grössten bei vollständig erfolgter Umwandlung von Böhmit zu γ -Al₂O₃ ist — dieser Vorgang ist mit einer Verringerung der Teilchengrösse verbunden — und die Beobachtung einer Zunahme der Aktivierungsenergie mit dem Anwachsen der Primärteilchengrösse des γ -Al₂O₃ (Lit. 40) lassen einen Einfluss der Kristallgrösse auf die Alkoholdehydratation erkennen.

II. Der Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser.

1. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_s für die Änderung der Isotopenkonzentration.

Die Ermittlung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_s der Isotopenkonzentrationsänderung in der Wasser- oder Äthylenkomponente für die, bis zu einem Gleichgewichtszustand geführten Austauschreaktionen, geschah auf graphischem Weg in der üblichen Weise (Methode 1). Zur Ermittlung der k_s -Werte für die unvollständig verfolgten Reaktionen, wurde die Methode von E. A. GUGGENHEIM (Lit. 41) herangezogen (Methode 2).

Zur Methode 1

Für irreversible Reaktionen 1. Ordnung gilt allgemein

$$k_s = \frac{2.3 \Delta \log(A_0 - x)}{\Delta t} = -2.3 \cdot \lg \alpha,$$

wobei A_0 = Konzentration des Ausgangsproduktes zur Zeit $t = 0$ und
 x = Konzentration des Reaktionsproduktes zur Zeit t bedeutet.

Setzt man für

$$\begin{aligned} A_0 &= D_{G1}, \\ x &= D_t, \end{aligned}$$

so folgt für den speziellen Fall einer Deuterium-Zunahme

$$k_s = - \frac{2.3 \Delta \log(D_{G1} - D_t)}{\Delta t} = -2.3 \cdot \lg \alpha \quad (1)$$

wobei D_{G1} = Molprozent Deuterium einer Komponente
im Gleichgewicht,

D_t = Molprozent Deuterium der gleichen
Komponente zur Zeit t bedeuten.

Werden also die Werte für $\log(D_{G1} - D_t)$ gegen t aufgetragen, und zwar der grösseren Genauigkeit wegen bis etwa $D_t = \frac{2}{3} D_{G1}$, so ergibt sich k_s aus der Neigung der resultierenden Geraden gemäss obiger Gleichung (1).

Die H/D-Austauschversuche 1, 2 und 3 (an Al_2O_3) sind nach dieser Methode ausgewertet (Tabelle 14, Abb. 17). Den zeitlichen Verlauf der Änderung der Molprozent Deuterium während dieser Versuche zeigt die Abb. 16.

Tabelle 14

t (min)	D_t	$\frac{D_t}{D_{Gl}} \cdot 100$	$D_{Gl} - D_t$	$\log(D_{Gl} - D_t)$
Austauschversuch 1 an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $D_{Gl} = 20.1$				
0			20.1	1.320
15	5.0	24.9	15.1	1.179
21	7.6	37.8	12.5	1.097
40	11.7	58.3	8.4	0.924
60	14.3	71.2	5.8	0.764
79	16.3	81.0	3.8	0.580
100	17.7	88.3	2.4	0.380
115	18.2	90.5	1.9	0.279
Austauschversuch 2 an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $D_{Gl} = 52.5$				
0			52.5	1.720
10	35.0	67	17.5	1.243
20	38.4	73	14.1	1.149
30	42.3	80	10.5	1.021
43	45.6	86	7.2	0.857
53	47.2	89	5.6	0.748
Austauschversuch 3 an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $D_{Gl} = 32.0$				
0			32.0	1.503
10	20.4	63.8	11.6	1.064
20	23.0	72.0	9.0	0.954
34	25.5	79.7	6.5	0.813
59	28.2	88.0	3.8	0.580
70	29.0	90.5	3.0	0.478

Zur graphischen Methode nach E. A. GUGGENHEIM

Bei Unkenntnis des Gleichgewichts-Konzentrationswertes des Reaktionsproduktes kann für Reaktionen 1. Ordnung die Geschwindigkeitskonstante nach der Methode von E. A. GUGGENHEIM bestimmt werden.

Bedeutung

x_0 , x_t , $x_{t+\Delta^*}$ und x_{G1} die Konzentrationen des Reaktionsproduktes zur Zeit 0, t , $t+\Delta^*$ und im Gleichgewicht, wobei Δ^* ein konstantes Inkrement ist, so lautet der Ausdruck für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante k_s einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung:

$$\frac{x_{G1} - x_t}{x_{G1} - x_0} - \frac{x_{G1} - x_{t+\Delta^*}}{x_{G1} - x_0} = \exp(-k_s t) \cdot \exp[-k(t+\Delta^*)]$$

oder

$$\frac{x_{t+\Delta^*} - x_t}{x_{G1} - x_0} = \exp(-k_s t) \cdot [1 - \exp(-k_s \Delta^*)]$$

und schliesslich in der log. Form

$$\log(x_{t+\Delta^*} - x_t) = -k_s t / 2.3 + \text{konst.} \quad (2)$$

Der Wert für Δ^* sollte im Sinne einer genauen Bestimmung von k_s nach Gleichung (2) etwa der doppelten Halbwertszeit entsprechen.

Setzt man für

$$x_t = D_t \text{ und für}$$

$$x_{t+\Delta^*} = D_{t+\Delta^*},$$

so folgt für den speziellen Fall der Deuterium-Zunahme

$$k_s = - \frac{2.3 \Delta \log(D_{t+\Delta^*} - D_t)}{\Delta t} = - 2.3 \operatorname{tg} \alpha \quad (3)$$

wobei D_t = Molprozent Deuterium einer Komponente
zur Zeit t und

$D_{t+\Delta^*}$ = Molprozent Deuterium der gleichen
Komponente zur Zeit $t+\Delta^*$ bedeuten.

Gemäss obiger Gleichung (3) ist die Geschwindigkeitskonstante proportional der Neigung der Geraden, die beim Auftragen von $\log(D_{t+\Delta^*} - D_t)$ gegen t resultiert.

Die Dehydratationsversuche 1 und 2 (an Al_2O_3) und die gesondert durchgeführten H/D-Austauschreaktionen 4 (an $SiO_2 \cdot Al_2O_3$), 5 (an Cr_2O_3), 6 (an ZnO), 7 (an ZnO) und 8 (an MgO) sind entsprechend dieser Methode ausgewertet (Tabelle 15 u. 16, Abb. 15 u. 17).

Den zeitlichen Verlauf der Änderung der Molprozent Deuterium während dieser Versuche zeigen Abb. 14 für die Dehydratationsversuche, Abb. 16 für die Austauschreaktionen.

t (min)	t + Δ^x (min)	D _t	D _{t + Δ^x}	D _t - D _{t + Δ^x}	log (D _t - D _{t + Δ^x})
Dehydratationsversuch 1 an γ -Al ₂ O ₃ Δ^x = 40 min					
0	40	44.5	34.3	10.2	1.008
20	60	37.5	31.8	5.7	0.756
30	70	35.5	31.0	4.5	0.653
40	80	34.3	30.2	4.1	0.612
50	90	32.8	29.6	3.2	0.504
60	100	31.8	28.9	2.9	0.462
70	110	31.0	28.6	2.4	0.380
Dehydratationsversuch 2 an γ -Al ₂ O ₃ Δ^x = 100 min					
0	100	44.5	24.2	20.3	1.307
10	110	40.5	23.6	16.9	1.228
30	130	34.2	21.8	12.4	1.093
50	150	31.1	20.0	11.1	1.045
60	160	29.3	19.6	9.7	0.987
70	170	28.6	19.0	9.6	0.982
90	190	26.1	17.9	8.2	0.914
120	220	22.5	16.1	6.4	0.805
140	240	21.0	15.4	5.6	0.748
150	250	20.0	15.0	5.0	0.699

Tabelle 15

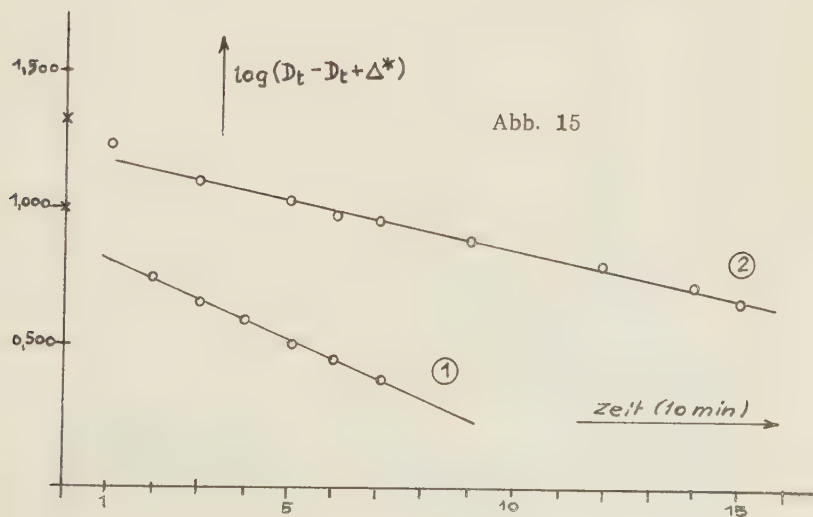
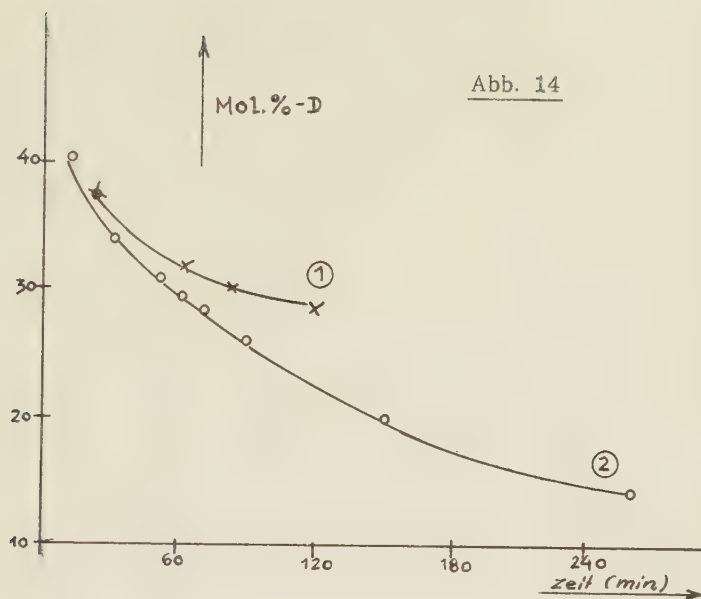


Abb. 16

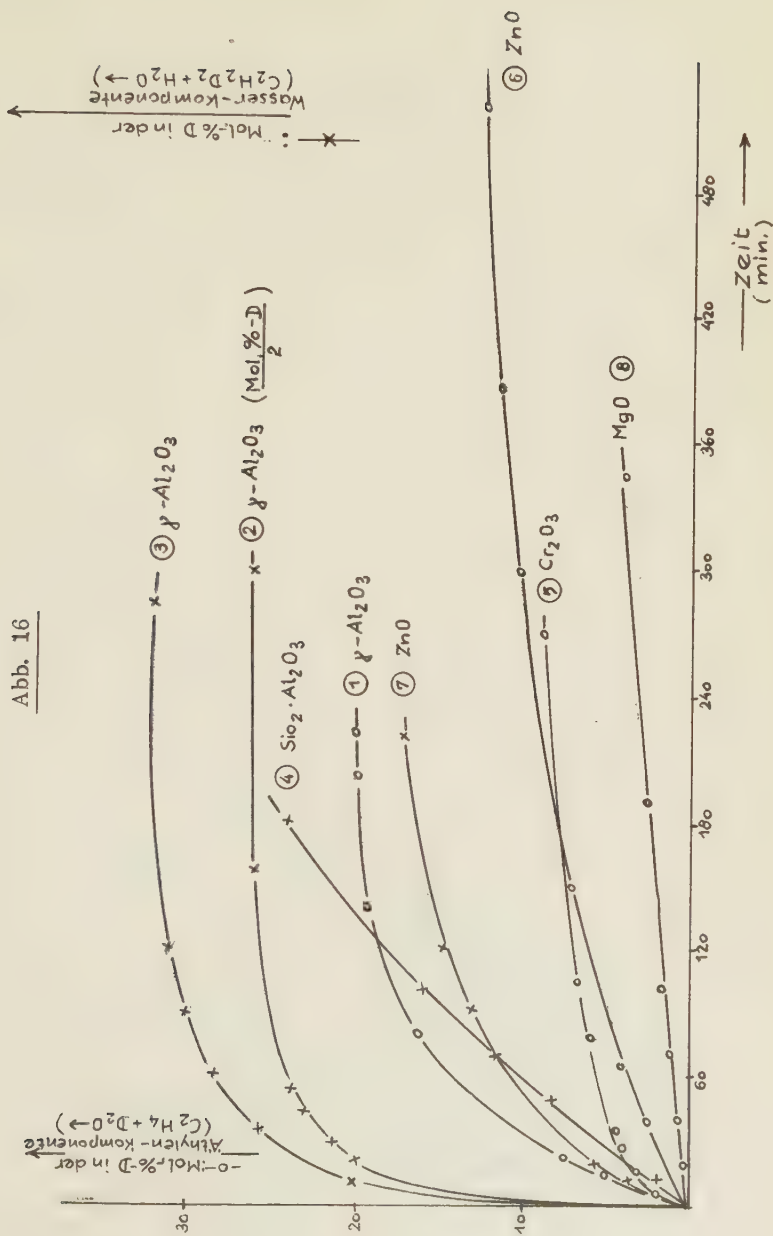


Abb. 17

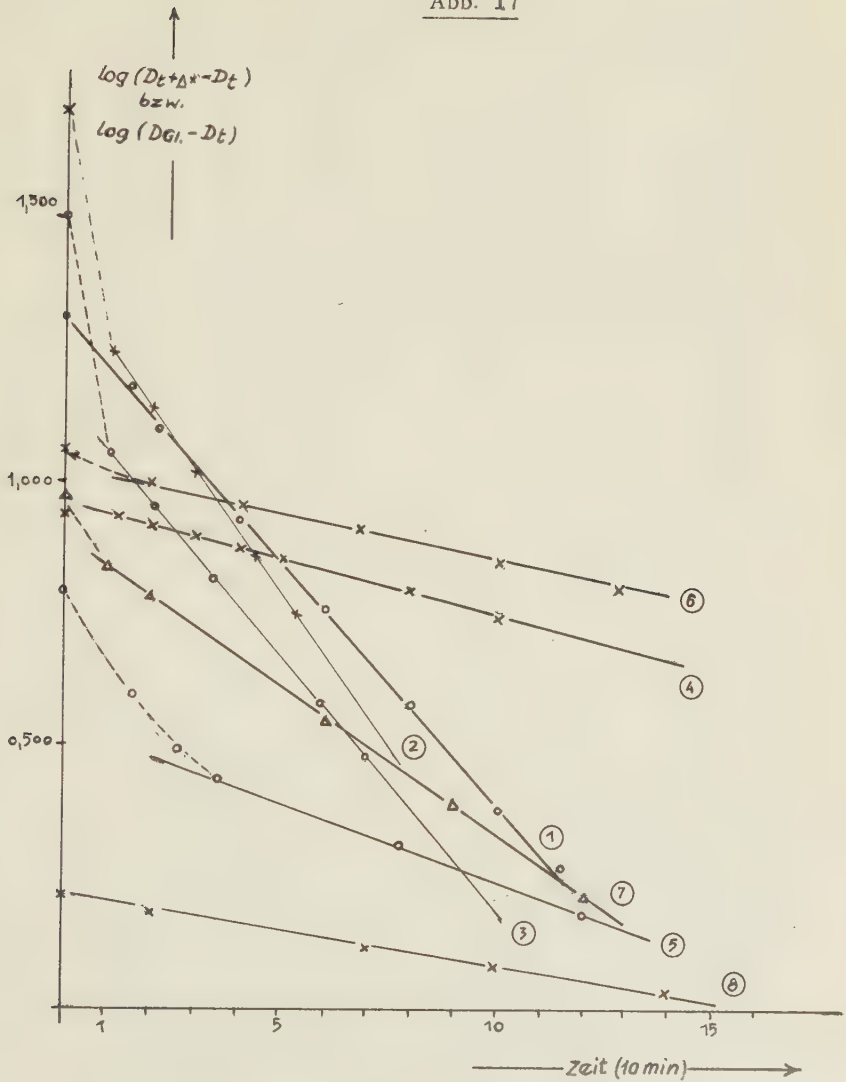


Tabelle 16

t (min)	t + Δ^* (min)	D_t	$D_{t+\Delta^*}$	$D_{t+\Delta^*} - D_t$	$\log(D_{t+\Delta^*} - D_t)$
Austauschversuch 4 an $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta^* = 50$ min					
0	50	0	8.5	8.5	0.930
13	63	2.1	10.6	8.5	0.930
20	70	3.5	11.7	8.2	0.914
30	80	5.3	13.2	7.9	0.898
40	90	7.0	14.5	7.5	0.875
50	100	8.5	15.7	7.2	0.857
80	130	13.2	19.5	6.3	0.800
100	150	16.0	21.5	5.5	0.740
Austauschversuch 5 an Cr_2O_3 $\Delta^* = 100$ min					
0	100	0.0	6.2	6.2	0.792
16	116	3.2	6.6	3.4	0.532
26	126	3.9	7.0	3.1	0.491
36	136	4.4	7.1	2.7	0.431
78	178	5.6	7.7	2.1	0.312
120	220	6.8	8.3	1.5	0.182
Austauschversuch 6 an ZnO $\Delta^* = 390$ min					
0	390	0.0	11.5	11.5	1.060
20	410	1.75	11.7	9.95	0.998
40	430	2.8	12.0	9.2	0.964
68	458	4.1	12.3	8.2	0.914
100	490	5.5	12.5	7.0	0.845
128	518	6.5	12.9	6.4	0.806
Austauschversuch 7 an ZnO $\Delta^* = 50$ min					
0	50		9.5	9.5	0.978
20	70	5.5	11.5	6.0	0.778
60	110	10.5	14.0	3.5	0.544
90	140	13.0	15.5	2.5	0.398
120	170	14.5	16.2	1.7	0.230
150	200	16.0	17.0	1.0	0.100
180	230	17.5	17.5	0.0	0.000
Austauschversuch 8 an MgO $\Delta^* = 100$ min					
0	100		1.6	1.6	0.806
20	120	0.4	1.9	1.5	0.778
70	170	1.3	2.6	1.3	0.716
100	200	1.6	2.8	1.2	0.682
140	240	2.1	3.2	1.1	0.643

Aus den Geraden der Abb. 15 u. 17 ergeben sich die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_s für die Änderung der Isotopenkonzentration gemäss der Beziehung $k_s = -2.3 \cdot \lg \alpha$.

Tabelle 17

Versuch	Kontakt	Spezif. Oberfl. nach B. E. T. (m ² /g)	Kontakt- Menge (g)	k_s (min ⁻¹)	$\frac{k_s}{m^2}$
Dehydratation mit H/D-Austausch					
1	γ -Al ₂ O ₃	242	1	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$0.66 \cdot 10^{-4}$
2	γ -Al ₂ O ₃	242	1	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$0.30 \cdot 10^{-4}$
Gesonderte H/D-Austauschversuche					
1	γ -Al ₂ O ₃	242	1	$2.12 \cdot 10^{-2}$	$0.87 \cdot 10^{-4}$
2	γ -Al ₂ O ₃	242	1.5	$2.68 \cdot 10^{-2}$	$0.75 \cdot 10^{-4}$
3	γ -Al ₂ O ₃	242	1	$2.28 \cdot 10^{-2}$	$0.94 \cdot 10^{-4}$
4	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	18.7	2	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$
5	Cr ₂ O ₃	18.3	1	$7.25 \cdot 10^{-3}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$
6	ZnO	4.9	1	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-4}$
7	ZnO	4.9	1.5	$1.30 \cdot 10^{-2}$	$1.77 \cdot 10^{-3}$
8	MgO		1	$3.12 \cdot 10^{-3}$	

Diese k_s -Werte entsprechen der stetigen Austauschgeschwindigkeit am Kontakt. Sie stellt sich innerhalb einer gewissen Zeit durch Absinken einer Initialgeschwindigkeit infolge Wasser-Adsorption an der Oxydoberfläche ein, vergleichsweise an γ -Al₂O₃, rascher als an Cr₂O₃.

Verdeutlicht wird diese Auffassung durch den H/D-Austauschversuch 1 an γ -Al₂O₃. Hier fallen initiale und stetige Austauschgeschwindigkeit zusammen, da in Verifizierung der Versuchsbedingung sich das Wasser-Adsorptionsgleichgewicht (konstanter Bedeckungsgrad der Kontaktoberfläche mit Wasser) noch vor Beginn der Austauschreaktion einstellen konnte.

Eine Abhängigkeit der H/D-Austauschgeschwindigkeit vom absoluten Wassergehalt des Austauschsystems wird sich auch in unterschiedlichen k_s -Werten bei sonst gleichen Bedingungen ausdrücken. Bekanntlich (Lit. 43) treten für Austauschreaktionen maximale Geschwindigkeiten bei optimalen Wasserkonzentrationen an der Kontaktoberfläche auf. Eine geringe Wasserkonzentration ist erforderlich, weil sie in den Mechanismus eingreift, grosse Wasserkonzentrationen wirken wegen der Verdrängungsadsorption hemmend. Hierfür charakteristisch sind die Ergebnisse für den Austausch an Crack-Katalysatoren und an Aluminiumoxyd.

So ist, Versuch 11, S. 47, bei einer Gesamtmolzahl Wasser = $1.7 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser (etwa 3 Gew. % des Katalysators) im Austauschsystem, der H/D-Austausch zwischen Äthylen und Wasser vollständig gehemmt, während ein Austausch, ebenfalls an einem Crack-Katalysator (Versuch 4, S. 38), bei einer Gesamtmolzahl Wasser = $0.72 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser (etwa 0.6 Gew. % des Katalysators) im Austauschsystem, gemessen werden konnte. Eine Abhängigkeit des H/D-Austausches von Kohlenwasserstoffen an Crack-Katalysatoren vom adsorb. D_2O -Gehalt ist schon verschiedentlich festgestellt worden. Nach R. C. HANSFORD u. Mitarb. (Lit. 42) besitzt z. B. ein Crack-Katalysator $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ (Konstitutionswasser 0.54%) eine optimale Austauschaktivität gegenüber i-Butan nach einer D_2O -Adsorption von 0.25 Gew. % des Katalysators. Auch S. G. HINDIN, G. A. MILLS u. A. G. OBLAD (Lit. 43) prüfen das Verhalten eines D-haltigen $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ -Kontaktes gegenüber i-Butan bei $150^\circ C$ und einer Stunde Reaktionszeit. Zunächst stellen sie fest, dass eine Abnahme des Austausches von rd. 50% auf 0% erfolgt, wenn die Temperatur der Vortrocknung des D-haltigen Kontaktes von anfänglich $205^\circ C$ auf $525^\circ C$ gesteigert wird. Das Konstitutionswasser (in Gew. % des Kontaktes) sinkt dabei von ca. 1.5 auf 0.7%. Fügt man jedoch 0.2% D_2O erneut hinzu, so steigt die Aktivität wieder auf einen optimalen Betrag (etwa 50% Austausch), um bei weiterer D_2O -Zugabe wiederum abzusinken.

Ebenso bestimmt der Wassergehalt auch beim Aluminiumoxyd den Grad der katalytischen Austauschaktivität, wie die Untersuchung des Protium-Deuterium-Austausches zwischen Äthylen und $\gamma-Al_2O_3$ durch H. KLOOSTERZIEL (Lit. 22) aufzeigt. Ausgehend von einem $\gamma-Al_2O_3$ mit $3.8 \cdot 10^{-6}$ g-atom Wasserstoff pro m^2 Oberfläche (davon wahrscheinlich 92% D) sinkt der Austausch bei nachfolgend sukzessiver D_2O -Belegung ab, und zwar um etwa eine Zehner-Potenz bei Zusatz von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ mol D_2O/m^2 Oberfläche. Auch für unsere Versuche an $\gamma-Al_2O_3$ ergeben sich unterschiedliche Werte für die Geschwindigkeitskonstanten dieses Isotopen-Austausches. Der Unterschied in den k_s -Werten beträgt bis zu 200%. Am Zinkoxyd verläuft der Austausch zwischen Äthylen und Wasser gleichfalls unter Wasser-Hemmung ab. Die Geschwindigkeitskonstante pro Flächeneinheit beträgt bei $0.4 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser im Austauschsystem

$17.7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, dagegen nur $9.2 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ bei $0.73 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Wasser im System. Der H/D-Isotopenaustausch zwischen Kohlenwasserstoffen und ZnO ist unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Ebenso fehlen dort Angaben über das Verhalten von MgO und Cr_2O_3 als Katalysatoren für den Austausch von Kohlenwasserstoffen und Wasser.

2. Die quantenmechanische Berechnung von Isotopen-Austauschgleichgewichten.

Der Isotopenaustausch ist ein quantenmechanischer Effekt. Nach der Quantenmechanik lässt sich die Gleichgewichtskonstante einer Austauschreaktion durch die Produkte der Zustandssummen Q der Reaktanten und der Produkte als Quotient

$$K = \frac{\prod Q_{\text{Reakt.}}}{\prod Q_{\text{Prod.}}}$$

ausdrücken (Lit. 44), wobei jede Zustandssumme Q das Produkt von drei Energie-Faktoren (Translation, Rotation und Oszillation) darstellt:

$$Q = \underbrace{\frac{(2 \pi kT)^{3/2}}{h^3}}_{(\text{trans.})} \cdot \underbrace{\frac{8 \pi^2 (8 \pi^3 XYZ)^{1/2} (kT)^{3/2}}{s h^3}}_{(\text{rot.})} \prod_i^{3N-6} \underbrace{\frac{\exp(-h\nu_i/2kT)}{1 - \exp(-h\nu_i/kT)}}_{(\text{oszell.})}$$

Der transl. und rotat. Anteil der Zustandssumme kann durch Anwendung des Theorems von Teller und Redlich auf das Verhältnis der Zustandssummen zusammengehörender isotoper Moleküle vereinfacht werden:

$$\frac{Q_I}{Q_{II}} = \frac{s_{II}}{s_I} \prod_i^{3N-6} \frac{u_{IIi}}{u_{IIIi}} \cdot \frac{1 - \exp(-u_{IIIi})}{1 - \exp(-u_{IIi})} \cdot \frac{\exp(-u_{IIi}/2)}{\exp(-u_{IIIi}/2)},$$

so dass zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nur die detaillierte Berechnung der Quotienten der Zustandssummen zusammengehörender isotoper Moleküle notwendig wird. Dazu bedarf es der Kenntnis der Symmetriezahl eines jeden Moleküls und seiner Schwingungsfrequenzen.

Im obigen Ausdruck bedeutet:

Q = Zustandssumme eines Moleküls

$$u_i = \frac{h \cdot c \cdot \nu_i}{k \cdot T}, \quad \text{wobei } \nu_i = \text{Wellenzahl der } i \text{ ten Schwingung}$$

s = Symmetriezahl eines Moleküls.

Die Indices I und II kommen dem schweren bzw. dem leichten Molekül einer Sorte zu.

Für $T = 673.15^\circ \text{K}$, $h = 6.626 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$,

$k = 1.380 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$ und $c = 2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$

wird $u_i = 2.14 \cdot 10^{-3} \cdot \nu_i$.

Die Symmetriezahlen der Moleküle ergeben sich durch deren Zugehörigkeit zu bestimmten Punktgruppen (Lit. 45).

Molekel	Punktgruppe	Symmetriezahl s
C_2H_4	$D_{2h} (V_h)$	4
cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, tr. - $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	C_{2v} , C_{2h}	2
D_2O , H_2O	C_{2v}	2
HDO , $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$, as. - $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	C_s	1

Die Wellenzahlen für Äthylen findet man bei B. L. CRAWFORD, J. E. LANCASTER u. R. G. INSKEEP (Lit. 46), diejenigen für Wasser bei I. KIRSHENBAUM (Lit. 47) tabelliert.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen zeigen die beiden folgenden Tabellen 18 und 19.

Tabelle 18

$\frac{I}{II}$	$\frac{s_{II}}{s_I}$	$\prod_i \frac{u_{II}}{u_{III}}$	$\prod_i \frac{\exp(-u_{II}/2)}{\exp(-u_{III}/2)}$	$\prod_i \frac{1 - \exp(-u_{III})}{1 - \exp(-u_{II})}$	$\frac{Q_I}{Q_{II}}$ 400°C
HDO/H ₂ O	2	0.638	3.88	1.015	5.00
D ₂ O/HDO	0.5	0.606	4.05	1.030	1.26
C ₂ H ₃ D/C ₂ H ₄	4	0.476	3.42	1.09	7.10
as. -C ₂ H ₂ D ₂ /C ₂ H ₃ D	1	0.480	3.47	1.08	1.80
tr. -C ₂ H ₂ D ₂ /C ₂ H ₃ D	0.5	0.437	4.38	1.20	1.14
cis-C ₂ H ₂ D ₂ /C ₂ H ₃ D	0.5	0.625	3.78	1.21	1.43

Tabelle 19

Gleichgewichtskonstante für 400°C		$\alpha_D = \left(\frac{D}{H} \right)_{\text{Äthylen}} / \left(\frac{D}{H} \right)_{\text{Wasser}}$
$K_0 = \frac{(HDO)^2}{(H_2O) (D_2O)}$	3.97	-
$K'_5 = \frac{(C_2H_3D)^2}{(C_2H_4) (as. -C_2H_2D_2)}$	2.17	-
$K''_5 = \frac{(C_2H_3D)^2}{(C_2H_4) (tr. -C_2H_2D_2)}$	3.40	-
$K'''_5 = \frac{(C_2H_3D)^2}{(C_2H_4) (cis-C_2H_2D_2)}$	2.74	-
$K_1 = \frac{(C_2H_3D) (H_2O)}{(C_2H_4) (HDO)}$	1.42	0.71
$K_2 = \frac{(C_2H_3D) (HDO)}{(C_2H_4) (D_2O)}$	5.64	0.71
$K_3 = \frac{(as. -C_2H_2D_2) (H_2O)}{(C_2H_3D) (HDO)}$	0.36	0.72
$K_3 = \frac{(tr. -C_2H_2D_2) (H_2O)}{(C_2H_3D) (HDO)}$	0.23	0.92
$K_3 = \frac{(cis-C_2H_2D_2) (H_2O)}{(C_2H_3D) (HDO)}$	0.286	1.14
$K_4 = \frac{(as. -C_2H_2D_2) (HDO)}{(C_2H_3D) (D_2O)}$	1.44	0.72
$K_4 = \frac{(tr. -C_2H_2D_2) (HDO)}{(C_2H_3D) (D_2O)}$	0.92	0.92
$K_4 = \frac{(cis-C_2H_2D_2) (HDO)}{(C_2H_3D) (D_2O)}$	1.14	1.14

3. Die Gleichgewichtslage der Isotopen-Verteilung.

Eine Isotopen-Austauschreaktion wird quantitativ gekennzeichnet durch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion und durch die Gleichgewichtslage der Isotopen-Verteilung. Diese gibt man mittels eines sog. Verteilungsquotienten α an, im Falle der Wasserstoff-Isotope H und D durch den Deuterium-Verteilungsquotienten

$$\alpha_D = \frac{\left(\frac{D}{H}\right)_I}{\left(\frac{D}{H}\right)_{II}} \quad .$$

D und H sind Mol. %o-Deuterium bzw. -Protium der Komponente I bzw. II im Gleichgewicht.

Der Zusammenhang zwischen α und der Gleichgewichtskonstanten K der Austauschreaktion ist gegeben durch

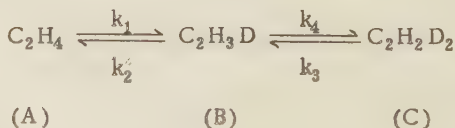
$$\alpha_D = \left(\prod_s^{\text{Pr.}} / \prod_s^{\text{Re.}} \right) \cdot K$$

$\prod_s^{\text{Pr.}}$ und $\prod_s^{\text{Re.}}$ sind die Produkte der Symmetriezahlen s der Produkte bzw. der Reaktanten.

Diese α_D -Werte sind für die einzelnen Austauschreaktionen zwischen Äthylen und Wasser neben den Gleichgewichtskonstanten in Tabelle 19 angegeben. Für die gesamte Austauschreaktion erhalten wir einen experimentellen α_D -Wert von 0.65-0.68, d. h. das Deuterium reichert sich bevorzugt in der Wasser-Komponente an.

4. Zur Kinetik des Protium-Deuterium-Austausches zwischen Äthylen und Wasser an Aluminiumoxyd.

Dem gemessenen H/D-Austausch zwischen Äthylen und Wasser an γ - Al_2O_3 legen wir versuchs halber die Kinetik einer Folgereaktion mit zwei pseudomolekularen, reversiblen Teilschritten 1. Ordnung zugrunde:



Den zeitlichen Verlauf von A, B, C, bis zum stabilen Gleichgewicht erhält man durch Lösung der drei simultanen Differentialgleichungen

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \cdot A + k_2 \cdot B,$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 \cdot A - (k_2 + k_4) \cdot B + k_3 \cdot C,$$

$$\frac{dC}{dt} = k_4 \cdot B - k_3 \cdot C.$$

Nach T. M. LOWRY u. W. T. JOHN (Lit. 48) gelten für den Fall, dass zu Reaktionsbeginn (A) = 100 Mol. %, die folgenden Ausdrücke:

$$(A)_t = (A)_{Gl} \left[-\frac{m_2}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_1 t) + \frac{m_1}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_2 t) + 1 \right] + \left[\frac{m_2 - k_2}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_1 t) + \frac{k_1 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_2 t) \right] \cdot 100$$

$$(B)_t = (B)_{Gl} \left[-\frac{m_2}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_1 t) + \frac{m_1}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_2 t) + 1 \right] + \frac{100 \cdot k_1}{m_2 - m_1} \cdot \left[\exp(-m_1 t) - \exp(-m_2 t) \right]$$

$$(C)_t = (C)_{Gl} \left[-\frac{m_2}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_1 t) + \frac{m_1}{m_2 - m_1} \cdot \exp(-m_2 t) + 1 \right]$$

Es bedeuten

$$m_1 \cdot m_2 = k_2 \cdot k_3 + k_1 \cdot k_3 + k_1 \cdot k_4,$$

$$(A)_{Gl} = \text{Mol. \% A im Gleichgewicht} = \frac{100 \cdot k_2 \cdot k_3}{m_1 \cdot m_2}$$

$$(B)_{Gl} = \text{Mol. \% B im Gleichgewicht} = \frac{100 \cdot k_1 \cdot k_3}{m_1 \cdot m_2}$$

$$(C)_{Gl} = \text{Mol. \% C im Gleichgewicht} = \frac{100 \cdot k_1 \cdot k_4}{m_1 \cdot m_2}$$

$$m_1 = 0.5 \left[(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) - \left\{ (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)^2 - 4 m_1 \cdot m_2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$$

$$m_2 = 0.5 \left[(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) + \left\{ (k_1 + k_2 + k_3 + k_4)^2 - 4 m_1 \cdot m_2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$$

Zur Berechnung der experim. Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Äthylen-Spezies ist also die Kenntnis der vier Teilgeschwindigkeitskonstanten k erforderlich.

Aus Versuch 1, Seite 22, für welchen (A) = 100 Mol. % zur Zeit $t = 0$ gilt, setzen wir

$$(A)_{Gl} = (C_2H_4)_{Gl} = 100 \frac{k_2 \cdot k_3}{m_1 \cdot m_2} = 28.3 \text{ Mol. \%},$$

$$(B)_{Gl} = (C_2H_3D)_{Gl} = 100 \frac{k_1 \cdot k_3}{m_1 \cdot m_2} = 42.8 \text{ Mol. \%},$$

$$(C)_{Gl} = (C_2H_2D_2)_{Gl} = 100 \frac{k_1 \cdot k_4}{m_1 \cdot m_2} = 18.8 \text{ Mol. \%}$$

und erhalten die beiden Bestimmungsgleichungen

$$\frac{(B)_{Gl}}{(A)_{Gl}} = \frac{k_1}{k_2} = 1.12$$

und

$$\frac{(C)_{Gl}}{(A)_{Gl}} = \frac{k_4}{k_3} = 0.44$$

Zwei weitere Bestimmungsgleichungen erhält man, indem näherungsweise aus Tabelle 17

$$k_1 + k_4 = 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

und

$$k_2 + k_3 = 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad \text{gesetzt wird.}$$

Aus den Gleichungen ergeben sich die gesuchten Teilgeschwindigkeitskonstanten zu

$$k_1 = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_3 = 1.31 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$k_4 = 0.57 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

und damit auch

$$m_1 = 1.35 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$m_2 = 3.27 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Mit diesen Werten gehen wir in die Ausdrücke für $(A)_t$, $(B)_t$ und $(C)_t$ ein und erhalten somit

$$\text{Mol. } \% \text{-C}_2\text{H}_4 = 38.4 + 32.1 \cdot \exp(-0.0327 \cdot t) + 29.6 \cdot \exp(-0.0135 \cdot t)$$

$$\text{Mol. } \% \text{-C}_2\text{H}_3\text{D} = 43.0 - 45.2 \cdot \exp(-0.0327 \cdot t) + 2.2 \cdot \exp(-0.0135 \cdot t)$$

$$\text{Mol. } \% \text{-C}_2\text{H}_2\text{D}_2 = 18.8 + 13.2 \cdot \exp(-0.0327 \cdot t) - 31.2 \cdot \exp(-0.0135 \cdot t)$$

Inwieweit die nach den obigen Gleichungen berechneten Äthylen-Zeit-Kurven die experimentellen wiedergeben, zeigt für Versuch 1 die Abb. 6.

Aus der diskutierten Reaktionsfolge leitet man für die Geschwindigkeitskonstante k_s die Beziehung

$$k_s = \frac{k_1 \cdot A - k_2 \cdot B}{k_1/k_2 (1 + k_4/k_3) \cdot A_{G1}}$$

ab, d. h. also: infolge der Variablen A und B kann k_s nur bedingt konstant werden.

Die Frage nach einer angenäherten Linearität bzw. Konstanz gilt auch für

$$\ln(A_t - A_{G1}) \approx -k_s \cdot t + \text{konst.}$$

bzw.

$$\frac{d \ln(A_t - A_{G1})}{dt} \approx k_s.$$

Wie die graphische Auswertung ergibt (Abb. 18), bleibt die berechnete Geschwindigkeitskonstante k_s um etwa 20% unterhalb der experimentell gefundenen.

III. Ein möglicher Mechanismus für den Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen und Wasser an Oxyden.

In unseren Untersuchungen erweisen sich neben dem γ - Al_2O_3 auch die Oxyde $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , ZnO und MgO als katalytisch aktiv für den Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser, nicht dagegen das SiO_2 .

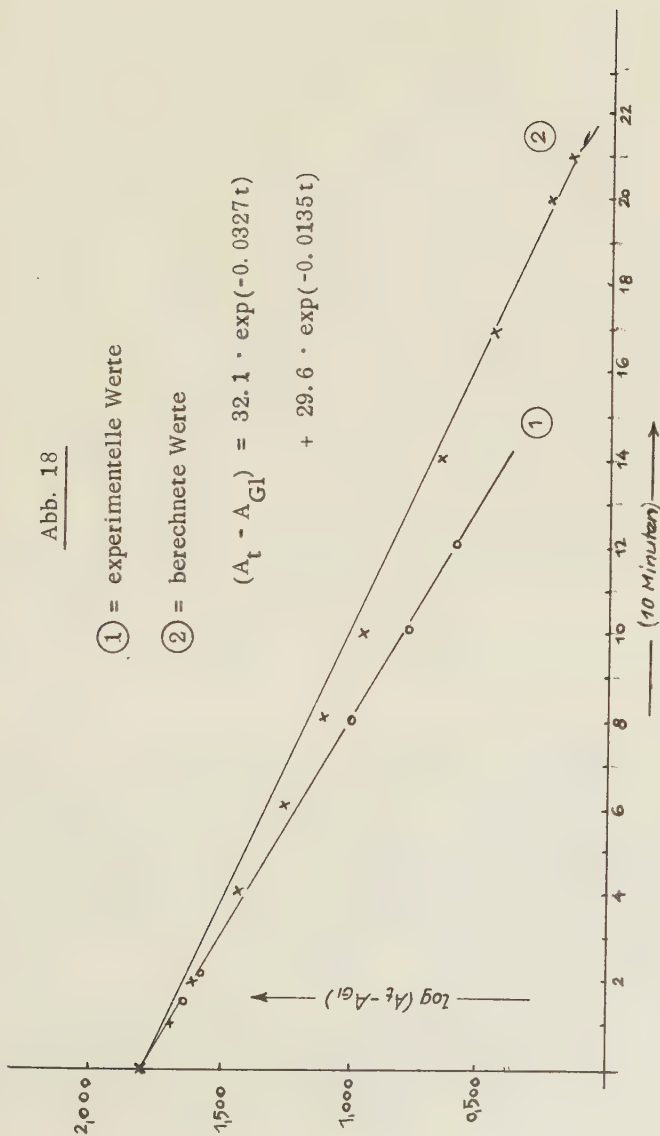
Zur Erklärung der beobachteten katalytischen Austauschaktivität fassen wir diese Oxyde als Lewis-Säuren auf, deren katalysierende Atome als Elektronen-Akzeptoren fungieren können. Eine Verdeutlichung erfährt diese Auffassung durch den Vergleich der Elektronenkonfigurationen der einzelnen Atome im isolierten Zustand (1), im Oxyd vor (2) und nach erfolgter Aufnahme eines Elektronenpaares (3)

Abb. 18

① = experimentelle Werte

② = berechnete Werte

$$(A_t - A_{Gl}) = 32.1 \cdot \exp(-0.0327t) + 29.6 \cdot \exp(-0.0135t)$$



	K	L	M	N
Mg	(1) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2$	
	(2) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$	
	(3) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^4$	
Al	(1) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^1$	
	(2) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^4$	
	(3) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	
Si	(1) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$	
	(2) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$	
	(3)	keine Elektronen-Aufnahme		
Cr	(1) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^5$	$4s^1$
	(2) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^8$	$4s^1$
	(3) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^1$
Zn	(1) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2$
	(2) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^2$
	(3) $1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6 3d^{10}$	$4s^2 4p^4$

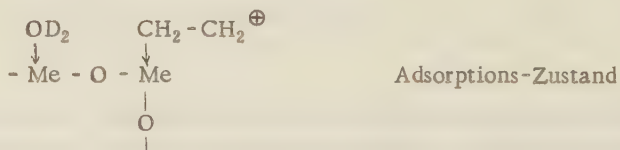
Die vorliegenden Betrachtungen stützen sich auf einen weitgehend kovalenten Bindungscharakter der Oxyde, der danach offensichtlich für die katalytische Austauschaktivität mitverantwortlich zu sein scheint.

Lediglich für MgO würden sich Schwierigkeiten in der Deutung ergeben, sofern die GOLDSCHMIDT'schen Anschauungen der ionogenen Gitterstruktur vertreten werden, nicht dagegen, wenn, wie bei R. BRILL, H. G. GRIMM, C. HERMANN u. Cl. PETERS (Lit. 49), auch hier gewisse kovalente Bindungsanteile zu erwarten sind.

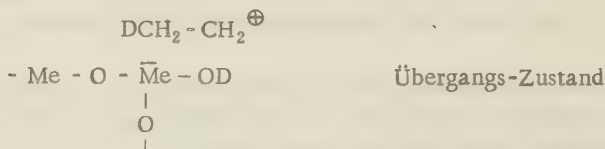
Die Acidität ist dann das Bestreben der Katalysatoratome, durch Aufnahme eines Elektronenpaares bestimmte Orbitale zu vervollständigen (beim Al die 3p-, beim Cr die 3d-Orbitale) bzw. nach der Hund'schen Regel weiter zu besetzen (beim Mg die 3p-, beim Zn die 4p-Orbitale).

Das SiO_2 kann in diesem Sinn nicht als Lewis-Säure aufgefasst werden; mit 18 Elektronen weist das Si-Atom bereits vollbesetzte Orbitale auf. Mithin fehlt auch die katalytische Aktivität für den diskutierten H/D-Austausch. Allgemein ist mit der Vorstellung von der Wirkungsweise der Oxyde als Festkörpersäuren der Ablauf der Austauschreaktionen über Carbonium-Ionen als Zwischenprodukte der Reaktion verbunden. Die bewährte Theorie vom Carbonium-Ionenmechanismus homogen durch starke Säuren katalysierbarer Reaktionen, wie der Polymerisation, Alkylierung, Isomerisierung, Cracking und des H/D-Austausches von Kohlenwasserstoffen, ist auch bereits erfolgreich auf die heterogene Katalyse übertragen worden, hier zur Deutung der Reaktionsabläufe an den stark sauren $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Crack-Kontakten. Vorerst ist aber noch nicht entschieden, ob dabei der Ionen-Mechanismus aus einer Acidität der Oberfläche im Sinne von Brönsted (s. hierzu etwa C. L. THOMAS, Lit. 50) oder von Lewis (s. hierzu etwa A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN u. G. A. MILLS, Lit. 51) resultiert. Es fehlen eben sichere Kenntnisse vom wahren strukturellen Aufbau eines Crack-Katalysators. Zur Formulierung eines Mechanismus für den Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser übertragen wir eine Vorstellung von J. D. DANFORTH (Lit. 52) von der grossen Beweglichkeit ads. Wassers an Crack-Kontakten auch auf die von uns als austausch-aktiv erwiesenen Oxyde. Die für einen raschen Platzwechsel erforderliche regelmässige Verteilung von Adsorptionsstellen ist an diesen Oxyden auch gegeben.

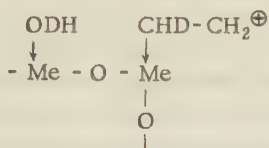
Zunächst ermöglichen die Donator-Eigenschaften von Äthylen und Wasser eine Donator-Akzeptor-Bindung mit den Katalysatoratomen der Oxydoberflächen



Bei der Befähigung des Wassers zum Platzwechsel auf benachbarte Adsorptionsstellen kommt es zur Desorption des Äthylens oder zur Ausbildung eines D-haltigen Carbonium-Ions bestimmter Lebensdauer am Kontakt



Nach der Abspaltung eines $H^{\oplus}$ wird der Adsorptions-Zustand wieder hergestellt



Ein solcher Mechanismus erklärt die Hemmung des H/D-Austausches durch vermehrten Wasserzusatz (weitere Besetzung von Lewis-Säurestellen durch Wasser) und lässt ebenso einen multiplen H/D-Austausch zu, d. h. mehr als einen Austauschschritt zwischen einem Äthylen-Adsorptions- und Desorptionsakt. Von H. KLOOSTERZIEL (Lit. 22) wurde auch ein gewisser multipler Austausch ab einer bestimmten D_2O -Bedeckung an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet.

IV. Eine Aussage über die Crack-Aktivität im Zusammenhang mit der H/D-Austausch-Aktivität und Acidität von Oxyden.

Die Säurestärke von Festkörperoberflächen ist nach C. WALLING (Lit. 53) ein Mass für die Fähigkeit der Oberfläche, eine Neutral-Base in die korrespondierende Säure überzuführen. Ausdrücken lässt sich die Acidität durch die sog. Hammett-Dearyp- H_0 -Funktionen (Lit. 54). Die H_0 -Werte selbst ermittelt man durch Adsorption geeigneter Farbstoff-Indikatoren von bekanntem pK_a , den sog. Hammett-Indikatoren, an der Kontaktoberfläche.

Gibt nun die Oberfläche Protonen an den Indikator ab (Funktion einer Brönsted-Säure), dann ist

$$H_0 = -\log a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} ;$$

für den Fall einer Komplex-Bildung mit dem Indikator (Funktion einer Lewis-Säure) wird

$$H_0 = -\log a_A \frac{f_B}{f_{AB}} .$$

a_{H^+} bedeutet die Protonen-Aktivität der Oberfläche, a_A die Aktivität der Lewis-Säure. Die f -Werte sind die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten der Indikator-Base und -Säure in der Adsorptionsschicht.

Nach der begründeten Meinung von H. BENESI (Lit. 55) misst man aber mit der Indikatormethode nur Protonen-Aciditäten.

Aus solchen Messungen geht nun hervor, dass sämtliche Katalysatoren mit einer Crack-Aktivität gegenüber KWs Hammet-Werte $H_0 < +1.5$ besitzen, also als starke Festkörper-Säuren zu betrachten sind. So weisen aktive $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ -Kontakte ein $H_0 < -8.2$, $SiO_2 \cdot MgO$ -Kontakte ein H_0 von $+1.5$ bis -3.0 auf, entsprechend der Acidität einer Schwefelsäure mit 90 Gew. % H_2SO_4 bzw. mit 0.02 bis 48 Gew. %.

Im krassen Gegensatz hierzu kann man für die Oxyde SiO_2 , Al_2O_3 und MgO keine Aciditäten messen; das dürfte auch für das ZnO zutreffen. Schon nach diesem Befund darf man auf das Vorliegen einer strukturell bedingten Protonen-Acidität bei Crack-Kontakten schliessen.

An dieser Stelle wollen wir weiter festhalten, dass bei mangelnder Crack-Aktivität und experimentell nicht nachweisbarer Acidität die Oxyde Al_2O_3 , MgO und ZnO den Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser stark katalysieren. Der saure Kontakt $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ ist aber gleichermassen zum Cracken und zum Austausch befähigt.

Das scheint uns ein Hinweis dafür zu sein, dass durch die (messbare) Protonen-Acidität eine katalytische Crack-Aktivität, durch die (nicht messbare) Lewis-Acidität dagegen eine katalytische Austausch-Aktivität hervorgerufen wird.

V. Alkohol-Dehydratation und Wasserstoff-Isotopenaustausch der Reaktionsprodukte

Das katalytische Verhalten der untersuchten Kontakte gegenüber der Alkohol-Dehydratation und dem Wasserstoff-Isotopenaustausch der Reaktionsprodukte ist nicht einheitlich.

Katalysator	Dehydratation	Austausch
$\gamma-Al_2O_3$	++	++
ZnO	++	++
$SiO_2 \cdot Al_2O_3$ -I	+	++
SiO_2	(+)	-
Cr_2O_3 -II	-	++
MgO	-	++
$Al_2(SO_4)_3$	++	-
$AlPO_4$	++	-
p-AlSb	+	-

Katalytische Aktivität: ++ stark

+ mittel

(+) Induktionszeit; mässig

- nicht messbar

Katalysatoren wie γ - Al_2O_3 , ZnO und $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ katalysieren z. B. die Dehydratations- und die Austausch-Reaktion. Bei den anderen Katalysatoren bleibt dagegen die Katalyse nur auf eine der beiden Reaktionen beschränkt, so beim MgO und Cr_2O_3 auf den Austausch, beim $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlPO_4 und p-AlSb auf die Dehydratation.

Aktiv für den Wasserstoff-Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser sind sowohl Isolatoren (Al_2O_3 , MgO , $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) als auch p-Typ- (Cr_2O_3) und n-Typ-Oxyde (ZnO).

Einen ebensolchen Befund machten bekanntlich H. S. TAYLOR u. Mitarb. (Lit. 56) für die H_2/D_2 -Äquilibrierung (an Cr_2O_3 , ZnO), H. J. LEUGERING (Lit. 57) stellt zudem ein Absinken der H_2/D_2 -Austauschgeschwindigkeit an γ - Al_2O_3 mit der D_2O -Belegungsdichte ab $\vartheta = 0.05$ fest.

F. Zusammenfassung

I

Zur Kenntnis des molekularen Reaktionsablaufes der kontaktkatalytischen Alkohol-Dehydratation wurde partiell deuterierter Äthylalkohol $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ an einer Reihe von Festkörpern gespalten und das Reaktionsprodukt Äthylen auf seine Isotopenzusammensetzung massenspektrometrisch untersucht.

Danach vollzieht sich die Wasserabspaltung unter Beteiligung von zwei molekularen Reaktionsmechanismen, und zwar unabhängig vom Katalysator-Typ stets überwiegend (bis zu rd. 80%) an beiden C-Atomen der Alkoholmolekel. Bei Kenntnis auch des molekularen Reaktionsablaufes der Alkohol-Dehydrierung konnte ein experimenteller Beitrag zu einer Theorie der Selektivität der Alkoholspaltung geleistet werden, welche in der unterschiedlichen Befähigung zur Ausbildung der verschiedenen Molekülkonstellationen für die Dehydrierung und Dehydratisierung an der Kontaktoberfläche das selektive Verhalten eines Katalysators begründet sieht.

II

In gesonderten Versuchen wurde die katalytische Aktivität einer Reihe von Festkörpern gegenüber dem Protium-Deuterium-Austausch der Reaktionsprodukte Äthylen und Wasser geprüft. Als austausch-aktiv erwiesen sich hierbei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO , MgO , Cr_2O_3 und $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, also Isolatoren, p-Typ und n-Typ Oxyde.

Für den Isotopenaustausch konnten Gleichgewichtskonstanten experimentell ermittelt oder quantenmechanisch berechnet werden. Die Kinetik einer Folgereaktion 1. Ordnung wurde für die Bildung der Äthylene der Austauschreaktion geprüft und ein möglicher Mechanismus für den Isotopenaustausch zwischen Äthylen und Wasser diskutiert. Als Zwischenprodukte der Reaktion werden Carbonium-Ionen angenommen. Die beobachtete Wasserhemmung der Austauschgeschwindigkeit kann im Sinne einer vermehrten Besetzung von Adsorptionsstellen gedeutet werden.

III

Die Austausch-Katalyse wird auf eine Acidität der Oxyde im Sinne von Lewis zurückgeführt.

Der Vergleich der Austausch- mit der Crack-Aktivität im Zusammenhang mit einer Aciditätsbetrachtung der Oxyde liefert einen Hinweis auf die Katalyse des Crack-Vorganges durch Protonen-Acidität.

Die Katalyse der Dehydratation und des Austausches sind nicht notwendig miteinander verbunden.

Literaturverzeichnis

- 1) G. -M. SCHWAB u. L. WANDINGER, Z. Elektrochem., Ber., Bunsenges.
phys. Chemie, 60, 929 (1956)
- 2) F. H. CONSTABLE, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 108 355 (1925)
A. A. BALANDIN, Z. phys. Chem., Abt. B 2, 289 (1929), 3, 167 (1929)
A. EUCKEN, Naturwiss. 36, 48 (1949)
G. -M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Am. Chem. Soc. 71,
1806 (1949)
E. WICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 86 (1948)
53, 279 (1949)
- 3) W. FEITKNECHT u. W. BUSER, Z. Elektrochem., Ber., Bunsenges.
phys. Chem. 60, 789 (1956)
- 4) E. W. BECKER, Z. angew. Chem. 68, 6 (1956)
- 5) O. JENKNER, Diplomarbeit, München 1956
- 6) J. H. GLADSTONE u. A. TRIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 364 (1874)
- 7) L. WANDINGER, Diplomarbeit, München 1954
- 8) L. WANDINGER, Dissertation, München 1955
- 9) J. B. SENDERENS, Bull. Soc. chim. France (4) 3, 633 (1908)
- 10) J. B. SENDERENS, Bull. Soc. chim. France (4) 1, 687 (1907)
- 11) V. KOMAREWSKY, W. JOHNSTONE u. P. YODER, Am. Soc. 56, 2705
(1934)
- 12) H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. phys. Chem., Abt. A 170, 307 (1934)
- 13) A. B. BROWN u. E. E. REID, J. phys. Chem. 28, 1067 (1924)
- 14) H. MANHARD, Dissertation, München 1955
- 15) P. SABATIER u. A. MAHLE, Ann. Chimie et Physique 20 (1910), (VIII) 289
- 16) G. J. HOOVER u. E. K. RIDEAL, J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 104
- 17) P. SABATIER, „Die Katalyse in der org. Chemie“, Leipzig 1927, S. 212
- 18) J. N. PATTISON, Ind. eng. Chem. 43, 1444 (1951)
- 19) F. J. SANDERS u. B. F. DODGE, Ind. eng. Chem. 26, 208 (1934)
- 20) Houben-Weyl IV/II, S. 239 (1952)
- 21) V. DIBELER, F. MOHLER u. M. DE HEMPTINNE, Bull. Nat. Bur. Stds.,
53, 107 (1954)
- 22) H. KLOOSTERZIEL, „Protium-Deuterium-Austausch zwischen Äthylen
und γ -Al₂O₃“ Symposium über Chemisorption
by The Chemical Society, University College
of North Staffordshire Keele, Staffordshire,
16-19. 7. 1956
- 23) B. FLANAGAN u. B. S. RABINOVITCH, J. Am. Chem. Soc. 60, 730 (1956)
- 24) T. B. FLANAGAN u. B. S. RABINOVITCH, J. Am. Chem. Soc. 60, 724
(1956)

- 25) G. JORIS, H. S. TAYLOR u. J. C. JUNGERS, J. Am. Chem. Soc. 60
1982 (1938)
- 26) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, „The Theory of Rate
Processes“
McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1941
- 27) J. BIGEISEN, J. chem. Phys. 17, 675 (1949)
- 28) Landolt-Börnstein, 6. Auflage, 1/2 Molekeln I, S. 227 (1951)
- 29) K. WIBERG, Chem. Rev. 55, 2 (1955) 713
- 30) V. GOLD u. D. P. N. SATCHELL, Quart. Rev. 9, 51 (1955)
- 31) A. EUCKEN, Naturwiss. 36, 48, 74 (1949)
A. EUCKEN u. K. HEUER, Z. phys. Chem. 196, 40 (1950)
A. EUCKEN u. E. WICKE, Z. Naturforsch. 2a, 163 (1947)
A. EUCKEN, Forsch. und Fortschr. 21/23, 79 (1947)
- 32) E. WICKE, Angew. Chem., Ausg. A 59, 34 (1947)
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, (1949) 279
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 86 (1948)
- 33) O. GLEMSE u. G. RIECK, Angew. Chem. 68, 182 (1956)
- 34) E. WICKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 86 (1948)
- 35) G. -M. SCHWAB u. E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Am. Chem. Soc.
71, 1806 (1949)
- 36) H. NOLLER u. K. OSTERMEIER, Z. Elektrochem., Ber., Bunsenges.
phys. Chem. 60, 921 (1956)
- 37) J. TURKEVICH u. R. K. SMITH, Nature 157, 874 (1947)
J. chem. Phys. 16, 466 (1948)
- 38) J. G. M. BREMNER, Research 1, 281 (1948)
- 39) G. FEACHEM u. H. T. S. SWALLOW, J. chem. Soc. (London) (1948) 267
- 40) R. FRICKE u. G. WESSLING, Z. Elektrochem. 49, 274 (1943)
G. WEITBRECHT u. R. FRICKE, Z. f. anorg. allgem. Chem. 253, 9 (1945)
- 41) E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag., 2, 538 (1926)
- 42) R. C. HANSFORD, P. G. WALDO, L. C. DRAKE u. R. E. HONIG,
Joint Symposium on Use of Isotopes in Petroleum Chemistry,
118th. Meeting American Chemical Society, Chicago, September 1950
- 43) S. G. HINDIN, G. A. MILLS u. A. G. OBLAD,
J. Am. Chem. Soc. 73, 278 (1951)
- 44) H. C. UREY u. D. RITTENBERG, J. chem. Phys. 1, 137 (1933)
H. C. UREY, J. chem. Soc. (London) 1, 562 (1947)
- 45) Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Zahlenwerte u. Funktionen,
1/2, S. 212 (1951)
- 46) B. L. CRAWFORD, J. E. LANCASTER, R. G. INSKEEP, J. chem. Phys. 21,
678 (1953)

- 47) I. KIRSHENBAUM, „Physical Properties and Analysis of Heavy Water“, S. 45. McGraw-Hill Book Comp. Inc. , New York 1951
- 48) T. M. LOWRY u. W. T. JOHN, J. Chem. Soc. 97, 2634 (1910)
- 49) R. BRILL, H. G. GRIMM, C. HERMANN u. Cl. PETERS, Ann. Physik [5] 34, 393 (1939)
- 50) C. L. THOMAS, Ind. eng. Chem. 41, 2564 (1949)
- 51) A. G. OBLAD, T. H. MILLIKEN u. G. A. MILLS,
Advances in Catalysis III, 1951, S. 236
Academic Press Inc. , Publishers New York
- 52) J. D. DANFORTH, Advances in Catalysis IX, 1957, S. 558
Academic Press Inc. , Publishers New York
- 53) C. WALLING, J. Am. Chem. Soc. 72, 1164 (1950)
- 54) L. P. HAMMETT u. A. J. DEYRUP, J. Am. Chem. Soc. 54, 2721 (1932)
- 55) H. BENESI, J. Am. Chem. Soc. 78, 5490 (1956)
- 56) H. S. TAYLOR u. A. SHERMAN, Trans. Faraday Soc. 28, 247 (1932)
H. S. TAYLOR u. H. DIAMOND, J. Am. Chem. Soc. 57, 1251 (1935)
E. A. SCHMITH u. H. TAYLOR, J. Am. Chem. Soc. 60, 362 (1938)
- 57) H. J. LEUGERING, Dissertation Göttingen, 1948, zitiert von E. WICKE,
Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53,
279 (1949)

Lebenslauf

Am 12. Juli 1929 wurde ich, Otto Karl Jenkner, als Sohn des Elektrikers Alfred Jenkner und seiner Frau Emilie, geb. Mrozek, in Witkowitz, Kreis Mähr. -Ostrau, geboren.

Nach dem Besuch von vier Volksschulklassen in Witkowitz wurde ich fünf Jahre Schüler der Oberrealschule in Mähr. -Ostrau.

Anfang 1946 konnte ich die unterbrochene Schulzeit an der Oberrealschule in Rosenheim/Bayern mit der 7. Klasse fortsetzen und 1948 das Abitur ablegen.

Im Sommer-Semester 1949 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München das Studium der Naturwissenschaften, legte am 29. April 1955 an dieser Universität mein Diplom-Chemiker-Hauptexamen ab und war anschliessend am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. -M. SCHWAB mit der Ausführung der Diplomarbeit und vorliegender Dissertation beschäftigt.

